

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

Otimização da síntese etanólica do biodiesel
de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e
determinação de seus parâmetros
fluidodinâmicos

Lécia Maria da Silva Freire

L.M.S.F.

João Pessoa - PB

Outubro de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Otimização da síntese etanólica do biodiesel
de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e
determinação de seus parâmetros
fluidodinâmicos

Lécia Maria da Silva Freire

L.M.S.F.

Dissertação de mestrado apresentada
à Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal da Paraíba (UFPB) como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química Analítica.

Orientador: Dr. José Regis Botelho

2º Orientador: Dr. Antônio Gouveia de Souza

João Pessoa - PB

Outubro de 2009

Otimização da Síntese Etanólica do Biodiesel de Pinhão Manso (*Jatropha curcas L.*) e Determinação de seus Parâmetros Fluidodinâmicos.

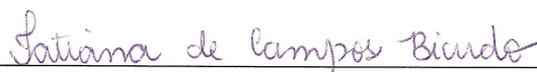
Aprovada pela banca examinadora:



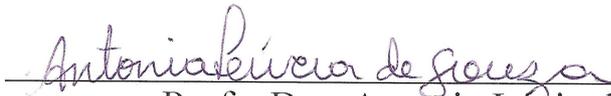
Prof. Dr. José Regis Botelho
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



Profa. Dra. Tatiana de Campos Bicudo
Examinadora



Profa. Dra. Antonia Lúcia de Souza
Examinadora

Dedicatória

À Deus.

*A meus pais, Maria Ladi e Luiz, por seu amor e apoio incondicional.
A meu esposo, Ferdinande, pelo amor e companheirismo a mim dedicados.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois a Ele se deve toda honra e toda glória, Hozanas à Deus nas alturas.

A minha família, especialmente minha mãe, Maria Ladi, e meu pai, Luiz, por seu amor, dedicação e ensinamentos. Obrigado mãe e pai, vocês são minha fonte de incentivo, amo muito vocês!

Aos meus orientadores, os professores Dr. José Regis Botelho e Dr. Antônio Gouveia de Souza, pela orientação, confiança e importantes contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado mestres!

A professora Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos, por sua amizade e compreensão em momentos difíceis.

Ao professor Dr. José Rodrigues, por ter compartilhado seus valiosos conhecimentos comigo e por sua amizade.

A minha amiga Tatiana de Campos Bicudo, que junto com outros amigos, Manoel Dantas, Carlos Cristiano, Anderson Reis, Manoel Gabriel, Evaneide e Edson Luiz, foram peças fundamentais em meu primeiro ano em João Pessoa. Nos momentos mais difíceis, Deus os colocou ao meu lado. Obrigado amigos! VOCÊS sempre estarão em meu coração e em minhas orações!

A amiga Maria das Graças, que muito me ajudou, não só compartilhando seus conhecimentos mas também com sua primorosa amizade. Obrigado amiga.

Aos grandes amigos Marco Aurélio e Erms Rodrigues, por sua amizade e momentos felizes que passamos juntos.

Aos amigos e técnicos do LACOM, Lúcia e Rogério.

A todos que fazem parte do LACOM, os quais não citarei nomes para não cometer a injustiça de esquecer alguém. Vocês também foram fontes de contribuição importantes, obrigado a todos pela boa convivência e ajuda.

A CAPES pelo apoio financeiro concedido.

*Quanto maior você for, tanto mais se deve abaixar para encontrar graças diante do
Senhor.*

Eclesiástico 3, 18

Afaste de seu coração toda a malícia. Sejam bondosos e compassivos.

Efésios 4, 31-32

A minha graça te basta, porque o meu poder se aperfeiçoa na fraqueza.

II Coríntios 12, 9

Titulo: Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos

Autora: Lécia Maria da Silva Freire

Orientadores: Dr. José Regis Botelho

Dr. Antônio Gouveia de Souza

Resumo

O processo mais utilizado para produção de biodiesel é a reação de transesterificação usando catalisadores alcalinos, devido à sua rápida cinética e taxa de conversão apreciável. Então, catalisadores de baixo custo (hidróxidos alcalinos, alcalinos terrosos e de metais de transição), são frequentemente utilizados. Nesse contexto, o presente trabalho visou avaliar a atividade catalítica de hidróxidos alcalinos (NaOH e KOH) de *Jatropha curcas* síntese de biodiesel etílico. Assim, as sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) foram secas a 105 °C por 2 horas, para remoção de compostos voláteis e quebrar a parede celular das células vegetais, melhorando assim a liberação do óleo. A extração mecânica do óleo teve um rendimento de 38%, enquanto a extração química resultou em um rendimento de 42%. Dados cromatográficos mostraram que os ácidos oléico (18:1) e linoléico (18:2) foram os principais componentes do óleo de pinhão manso (35,89% e 44,4%, respectivamente). Assim, as reações de transesterificação foram realizadas utilizando íons etóxido previamente armazenados a 6 °C, por 12 e 24 horas, e seu biodiesel apresentou os seguintes rendimentos: B12KOH - 89,8%, B24KOH - 98,1%, B12NaOH - 86,7% e B24NaOH - 99,3%. Logo, pode-se inferir que a transesterificação do óleo é afetada negativamente pelos íons hidroxila (hidrólise) e positivamente pelos íons etóxidos. Além disso, todas as amostras apresentaram propriedades dinâmicas de fluidos favoráveis a sua comercialização.

Title: Optimization of the biodiesel synthesis of physic nut (*Jatropha curcas L.*), via ethanol route, and determination of its fluid-dynamic parameters

Author: Lécia Maria da Silva Freire

Advisers: Dr. José Regis Botelho

Dr. Antônio Gouveia de Souza

Abstract

The most applied process for biodiesel production is the transesterification reaction based on alkaline catalysts, due to their faster kinetics and appreciable conversion rate. Then, low cost catalysts (alkaline, alkaline earth and transition metal hydroxides), are often used. In such context, the present work aims to evaluate the catalytic activity of alkaline hydroxides (NaOH and KOH) on *Jatropha curcas L.* ethyl biodiesel synthesis. Thus, the *Jatropha curcas L.* seeds were dried at 105 °C for 2 hours, in order to removing volatile compounds and disrupting the vegetal cells membranes improving oil releasing. The mechanical oil extraction yielded 38% of efficiency, whereas the chemical extraction resulted in 42% yielding. Chromatographic data showed that oleic (18:1) and linoleic (18:2) acids were the main components of *Jatropha curcas* oil (35.89% and 44.4% respectively). Hence, the transesterification reactions were carried out using ethoxide ions previously stored at 6 °C, for 12 and 24 hours, and their yielded biodiesels has presented the following composition: B12KOH - 89.8%, B24KOH - 98.1%, B12NaOH - 86.7% and B24NaOH - 99.3%. Thus, it can be inferred that the oil transesterification is widely affected by the hydroxyl (hydrolysis) and ethoxyl ions. Furthermore, for all samples, the fluid dynamic properties were appropriated for their commercialization.

Lista de Abreviações

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

ASTM - American Society for Testing and Materials

BIKOH - Biodiesel Obtido Utilizando Etóxido de Potássio no Momento da Síntese

BINaOH - Biodiesel Obtido Utilizando Etóxido de Sódio no Momento da Síntese

B12KOH - Biodiesel Obtido Utilizando Etóxido de Potássio 12 Horas antes da Síntese

B12NaOH - Biodiesel Obtido Utilizando Etóxido de Sódio 12 Horas antes da Síntese

B24KOH - Biodiesel Obtido Utilizando Etóxido de Potássio 24 Horas antes da Síntese

B24NaOH - Biodiesel Obtido Utilizando Etóxido de Sódio 24 Horas antes da Síntese

EE - Éster Etilíco

EM - Éster Metílico

IO - Índice de Oxidação

IV - Infravermelho com Transformada de Fourier

OIT - Tempo de Indução Oxidativa

PDSC - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

PEFF - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

PF - Ponto de Fluidez

PN - Ponto de Névoa

RH - Ácido Graxo Insaturado

$R\cdot$ - Radical Livre

$ROO\cdot$ - Radical Peróxido

ROOH - Hidroperóxido

RSD - Desvio Padrão Relativo

SD - Desvio Padrão

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	Fundamentação Teórica	5
3.1	Matéria Prima	5
3.1.1	Óleos e Gorduras	5
3.1.2	Biodiesel	7
3.2	A Planta Pinhão Manso	8
3.3	Transesterificação por Catálise Básica	12
3.4	Índice de Acidez	16
3.5	Glicerina Livre	17
3.6	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	18
3.7	Comportamento Reológico	19
3.8	Cromatografia	22
3.9	Propriedades de Fluxo em Baixas Temperaturas	23
3.10	Estabilidade Oxidativa	25
4	Parte Experimental	30
4.1	Extração do Óleo de Pinhão Manso	30
4.1.1	Extração Mecânica	30

4.1.2	Extração Química	30
4.2	Refino	31
4.2.1	Degomagem	31
4.2.2	Neutralização	31
4.3	Índice de Acidez	32
4.4	Cromatografia do Óleo	32
4.5	Preparação do Etóxido e Síntese do Biodiesel	33
4.6	Espectro na Região do Infravermelho	35
4.7	Cromatografia do Biodiesel	35
4.8	Reologia	36
4.9	Viscosidade Cinemática	36
4.10	Glicerina Livre	36
4.11	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	37
4.12	Pontos de Névoa e Fluidez	37
4.13	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada	37
5	Resultados e Discussão	39
5.1	Extração do Óleo	39
5.2	Degomagem	41
5.3	Cromatografia do Óleo	42
5.4	Preparação do Etóxido e Síntese do Biodiesel	43
5.5	Espectro no Infravermelho	46
5.6	Cromatografia do Biodiesel	49
5.7	Comportamento Reológico	50
5.8	Propriedades de Fluxo em Baixas Temperaturas	54
5.9	Estabilidade Oxidativa	55
6	Conclusão	60
	Apêndice	61
A	Espectros de Massa Obtidos no GC-MS	61

B Cromatogramas das Amostras de Biodiesel	67
--	-----------

Bibliografia	71
---------------------	-----------

Lista de Figuras

3.1	Árvore de pinhão manso, sua semente e óleo extraído do albúmen e semente	9
3.2	Flores da arvore de pinhão manso, seu fruto verde e maduro, e suas sementes	10
3.3	Transesterificação de triglicerídeos com álcool primário. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquilas.	12
3.4	Representação do mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise ácida. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquilas.	13
3.5	Esquema da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise básica. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquilas.	14
3.6	Reação da determinação do índice de acidez	16
3.7	Estrutura da Glicerina Livre e Glicerina Ligada	17
3.8	Esquema da auto-oxidação do linoleato de alquila. R representa um grupo alquil. (Fonte: RODRIGUES FILHO, 2009a)	27
3.9	Esquema da ação dos antioxidantes no processo oxidativo do biodiesel.	28
3.10	Estrutura dos antioxidantes t-butilhidroquinona e α -tocoferol	29
5.1	a) Percentual de albúmen e casca na semente de pinhão manso; b) Extração do óleo do albúmen; c) Extração do óleo utilizando um saco de pano para alocar o albúmen.	39
5.2	Esquema das reações envolvidas na síntese do biodiesel com etanol. R^1 , R^2 , R^3 representam os grupos alquila.	46
5.3	Espectro do Infravermelho do óleo de pinhão manso.	47

5.4	Espectro de Infravermelho dos biodieseis de pinhão manso obtidos com o etóxido de sódio e etóxido de potássio.	48
5.5	Espectro de Infravermelho do óleo e biodiesel de pinhão manso.	48
5.6	Relação entre Tensão de cisalhamento e Taxa de cisalhamento. As amostras apresentaram um comportamento Newtoniano.	50
5.7	Relação entre Tensão de cisalhamento e Taxa de cisalhamento, (a) biodieseis obtidos utilizando etóxidos de potássio (BIKOH, B12KOH e B24KOH); (b) biodieseis obtidos utilizando etóxidos de sódio (B1NaOH, B12NaOH e B24NaOH).	51
5.8	Relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento do diesel e dos biodieseis de pinhão manso. (a) obtidos com etóxido de potássio e (b) etóxido de sódio	52
5.9	Comportamento de fluido dentro de tubos. (a) Fluidos de baixa viscosidade; (b) fluidos de alta viscosidade. A intensidade do vetor (\rightarrow) está diretamente relacionada à velocidade nas camadas do fluido.	53
5.10	Configuração <i>cis-cis</i> na estrutura de um éster de ácido graxo do biodiesel de pinhão manso.	53
5.11	Curvas PDSC não-isotérmicas para: (a) o óleo de pinhão manso, (b) biodiesel de pinhão manso obtido com o catalisador etóxido de sódio e (c) biodiesel de pinhão manso obtido com o catalisador etóxido de potássio.	56
5.12	Curvas PDSC isotermas, com temperatura de isotérma de 110 °C, para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo e dos biodieseis de pinhão manso, obtidos com o etóxido de sódio	57
5.13	Representação das posições bis-alílicas nas estruturas dos ésteres de ácidos graxos.	59
A.1	Espectro de identificação do estereato de etila	61
A.2	Espectro de identificação do linoleato de etila	62
A.3	Espectro de identificação do oleato de etila	63
A.4	Espectro de identificação do palmitato de etila	64
A.5	Espectro de identificação do palmitoleato de etila	65
A.6	Espectro de identificação do araquidato de etila	66

B.1	Cromatograma do biodiesel B1NaOH	67
B.2	Cromatograma do biodiesel B1KOH	68
B.3	Cromatograma do biodiesel B12NaOH	68
B.4	Cromatograma do biodiesel B12KOH	69
B.5	Cromatograma do biodiesel B24NaOH	69
B.6	Cromatograma do biodiesel B24KOH	70

Lista de Tabelas

3.1	Composição dos ácidos graxos de alguns óleos vegetais (PINTO <i>et al.</i> , 2005)	7
3.2	Composição percentual das cadeias graxas nos óleos de pinhão manso, soja e algodão (REZENDE <i>et al.</i> , 2006)	11
3.3	Comparação entre as viscosidades preditas com as encontradas na literatura, citada por KRISNANGKURA <i>et al.</i> , 2006	21
3.4	Viscosidades de óleos vegetais in natura e biodieseis de diferentes oleaginosas (Fonte: COSTA NETO <i>et al.</i> , 2000)	21
3.5	Ponto de névoa de óleos vegetais in natura e biodieseis de diferentes oleaginosas (Fonte: COSTA NETO <i>et al.</i> , 2000)	24
3.6	Ponto de névoa e ponto de fluidez dos óleos vegetais e biodieseis de Linhaça, Canola e Girassol (Fonte: LANG <i>et al.</i> , 2001)	24
4.1	Programação do Cromatógrafo a Gás	35
5.1	Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso	42
5.2	Rendimento e quantidade de água de lavagem dos biodieseis de pinhão manso	45
5.3	Composição e teor dos ésteres encontrados em: B1NaOH, B12NaOH, B24NaOH, B1KOH, B12KOH, B24KOH.	49
5.4	Análise reológica e viscosidade cinemática do óleo e dos biodieseis de pinhão manso.	52
5.5	Propriedade de fluxo a frio dos biodieseis etílicos de óleo de pinhão manso	54
5.6	Tempo de indução oxidativo do óleo e dos biodieseis de pinhão manso, obtidos com etóxido de sódio	57

5.7	Índice de oxidação para os biodieseis BIKOH, B12KOH e B24KOH.	58
-----	---	----

Introdução

Apesar da auto-suficiência em produção do petróleo pela Petrobrás, sua extração em território brasileiro apresenta dificuldades e seu custo-benefício tende a elevar-se, devido às novas bacias petrolíferas estarem situadas em locais de difícil acesso. Diante de tal circunstância, o Brasil tem desenvolvido novas pesquisas com fontes renováveis e alternativas ao petróleo, como foco estratégico, social e ambiental, com a implantação do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico Biodiesel (PROBIODIESEL), instituído oficialmente na matriz energética brasileira a partir da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo assim a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel (KEMP, 2009).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel não é recomendada (ALBUQUERQUE, 2006), pois apresenta não-conformidade como (BANAPURMATH *et al.*, 2008; MEHER *et al.*, 2007): alta viscosidade e baixa volatilidade, que favorecem a formação de depósitos de carbono no motor, comprometendo a durabilidade do motor e aumentando consideravelmente o custo em manutenção. Para minimizar esses problemas os óleos passam por um processo de transesterificação, por ser considerado o mais viável para obtenção de biodiesel.

O biodiesel possui a vantagem de ter propriedades semelhantes ao diesel, o que possibilita a sua utilização em motores a diesel. Além disso, como é um composto biodegradável, seu uso propicia a redução de compostos poluentes (DIAS *et al.*, 2008),

devido aos seus baixos níveis de enxofre e ausência de compostos aromáticos (FANGRUI e HANNA *et al.*, 1999).

No Brasil, diferentes espécies de oleaginosas possuem potencial para serem utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel, tais como soja, babaçu, milho, algodão, amendoim, canola e outras (VARGAS *et al.*, 1998; VASCONCELOS *et al.*, 2006; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Apesar da grande diversidade agrícola nacional, as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel tem sido: 77% óleo de soja (700 mil m³), 22% de sebo bovino (200 mil m³), complementando com 1% de óleo das demais oleaginosas (incluindo a mamona com 9 mil m³) (ANP, 2009). A soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível e embora o Brasil seja o segundo maior produtor de soja do mundo, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o atual nível de produção de óleo não é suficiente para abastecer de modo integral esse novo segmento do mercado, a produção de biodiesel, o que torna inevitável a complementação com outras fontes oleaginosas (FREITAS, 2004). Diante disso, e da diversidade de oleaginosas para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessário estudar diversos tipos de óleos que possam ser utilizados para produção de biodiesel, dentre eles o óleo de pinhão manso.

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo otimizar a síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso e determinar seus parâmetros fluidodinâmicos.

2.2 Objetivos Específicos

1. Obter e calcular o rendimento do óleo por extração mecânica e química;
2. Preparar os etóxidos, variando o tempo de preparo a baixas temperaturas;
3. Obter o biodiesel de pinhão manso através da rota etílica;
4. Determinar as propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do óleo e do biodiesel de pinhão manso;
 - (a) **Físico-químicas**
 - i. Índice de Acidez;
 - ii. Glicerina livre;
 - iii. Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho;
 - iv. Perfil Cromatográfico dos ácidos graxos.
 - (b) **Fluidodinâmica**
 - i. Viscosidade Cinemática;

- ii. Comportamento reológico;
- iii. Ponto de fluidez;
- iv. Ponto de névoa;
- v. Ponto de entupimento de filtro a frio.

(c) **Oxidativa**

- i. Estabilidade Oxidativa.

Fundamentação Teórica

3.1 Matéria Prima

3.1.1 Óleos e Gorduras

Óleos vegetais são triacilglicerídeos formados pela condensação do glicerol com ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm números de carbono variando entre dez e dezoito, em média de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional éster, os óleos vegetais possuem massa molecular cerca de três vezes maior do que a do diesel (COSTA NETO *et al.*, 2000). Sabe-se que existem dois tipos de gorduras: as saturadas e as insaturadas. As gorduras saturadas são normalmente sólidas em temperatura ambiente, enquanto que as insaturadas são líquidas. Os óleos vegetais são os melhores exemplos de gorduras insaturadas, enquanto que as banhas e as manteigas são gorduras saturadas, porém, a maioria das gorduras contém uma mistura de triglicerídeos saturados e insaturados.

Os ácidos graxos insaturados apresentam duas estruturas isoméricas distintas: *cis* e *trans*. “*Cis*” e “*trans*” referem-se à direção do dobramento que ocorre nas ligações duplas de carbono em ácidos graxos insaturados. Nos ácidos graxos poliinsaturados e monoinsaturados de ocorrência natural, as ligações duplas nunca são conjugadas (são alternadas) e os isômeros são do tipo *cis*. Ácidos graxos do tipo *cis* exibem um ângulo rígido de 30° em cada ligação dupla, isso evita que moléculas adjacentes interajam de modo intenso, pois, as interações de Van Der Waals são fracas. Essa característica confere a

esses óleos baixo ponto de fusão, dando-lhes melhor fluidez em baixas temperaturas, ou seja, apresentará um baixo ponto de fluidez.

A viscosidade, ponto de fusão, ponto de névoa e fluidez dos óleos são afetados com o comprimento das cadeias carbônicas dos triglicerídeos, pois, essas propriedades são diretamente proporcionais ao tamanho das cadeias carbônicas desses compostos. No entanto, a medida que aumenta o número de insaturações ocorre uma diminuição nos valores dessas propriedades.

Os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel, apesar de algumas dificuldades que surgiram inicialmente devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material. Algumas de suas vantagens como combustível em relação ao diesel são: alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre e de compostos aromáticos, além do fato de serem biodegradáveis e renováveis (FANGRUI e HANNA, 1999).

Diante deste contexto, os novos investimentos em construção de usinas para a produção de biodiesel na Europa, Ásia, Austrália e Estados Unidos, projetam produções com números altíssimos. Por outro lado, a agricultura mundial só conseguirá produzir a quantidade de oleaginosas suficientes para produção de todo esse biodiesel com grandes investimentos. Essa é uma excelente oportunidade para o agronegócio brasileiro (NOTÍCIAS SOBRE BIODIESEL, 2009), pois, devido a sua extensão territorial a sua localização geográfica, a utilização dos óleos vegetais na produção de biodiesel tem um futuro promissor, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras oleaginosas, as quais apresentam um alto teor de óleo na semente sendo, portanto, favoráveis à produção de biodiesel. Dentre elas destacam-se as sementes de amendoim, girassol, babaçu, milho, canola, mamona e algodão (VARGAS *et al.*, 1998; VASCONCELOS *et al.*, 2006; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). E entre as diversas fontes vegetais a mais promissora é o pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) por sua perenidade, resistência à seca, boa adaptação em terras pouco férteis e ter um manejo simples.

A qualidade dos óleos é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõem, por isso é importante conhecer sua composição. Vários pesquisadores determinaram a composição de óleos de diferentes oleaginosas. Segundo

CANDEIA *et al.* (2009), o óleo de soja é composto pelos ácidos graxos palmítico (13,32%); esteárico (4,81%); oleico (24,54%); linoleico (55,40%) e outros (1,95%). No caso do óleo de milho, os principais ácidos graxos que o compõem são: linoleico (59,8%); oleico (25,8%); palmítico (11%); esteárico (1,7%) e linolênico (1,1%). PINTO *et al.* (2005) apresenta em seu estudo a composição dos ácidos graxos de diferentes tipos de óleos (Tabela 3.1). Analisando a Tabela 3.1 pode-se notar que a maioria dos óleos vegetais possuem a predominância dos ácidos graxos oleico e linoleico, com exceção do óleo de mamona, que contém o ácido ricinoleico em maior quantidade, e o óleo de coco babaçu, que apresenta 65% de vários componentes, segundo SANTOS (2008), os ácidos graxos predominante no óleo de babaçu são os ácidos láurico (12:0) e o mirístico (14:0), com teores de 45% e 17%, respectivamente. Essas características particulares desses dois tipos de óleos lhes conferem características impares, pois o óleo de mamona é detentor de uma alta estabilidade térmica devido a presença de grupo hidroxila no ácido ricinoleico, mas em contrapartida apresenta alta viscosidade. Enquanto o óleo de coco possui uma baixa viscosidade, devido sua composição ser rica em ácidos graxos de cadeia curta.

Tabela 3.1: Composição dos ácidos graxos de alguns óleos vegetais (PINTO *et al.*, 2005)

Óleo Vegetal	Babaçu	Oliva	Algodão	Milho	Soja	Mamona
Palmítico-16:0	5,0	14,6	28,6	6,0	11,0	-
Palmitoleico-16:1	-	-	0,1	-	-	3,0
Esteárico-18:0	3,0	-	0,9	2,0	2,0	3,0
Oleico-18:1	3,0	75,4	13,0	44,0	20,0	3,0
Linoleico-18:2	-	10,0	57,2	48,0	64,0	1,2
Ricinoleico -12-OH-oleico	-	-	-	-	-	89,5
Outros	65,0	-	0,2	-	3,0	0,3

3.1.2 Biodiesel

O uso de óleo vegetal, como uma alternativa de combustível renovável, para competir com o óleo diesel foi proposto na década de 1980. PARENTE (2003) produziu um biocombustível a partir de uma mistura de óleo de mamona e metanol, tornando-se detentor da primeira patente brasileira na área de biodiesel. Após um aparente período de dormência, o processo voltou a ser discutido e pesquisado, agora com muito mais vigor. Nesse contexto, a atual conjuntura tem evidenciado o biodiesel como um dos

energéticos mais importantes, com capacidade de substituir, parcialmente, os combustíveis dos veículos a diesel, pois suas propriedades físico-químicas são semelhantes às do óleo diesel proporcionando assim uma dinâmica aceitável para os processos de preparação e queima, nos motores a diesel (O BIODIESEL E A INCLUSÃO SOCIAL, 2009), no entanto, as diferentes propriedades físico-químicas entre biodiesel e diesel pode afetar o desempenho do motor e emissão de poluentes (CANDEIA *et al.*, 2009).

O biodiesel possui todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, pois além de ser praticamente isento de enxofre e de substâncias nocivas aos seres humanos, sua combustão é mais eficiente, produzindo baixas emissões de poluentes e gases nocivos como o CO, CO₂, SO_x, compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos aromáticos, entretanto há um aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). Além do aumento na emissão de NO_x, o biodiesel possui outras desvantagens quando comparado ao diesel, tais como: viscosidade e densidades elevadas e baixa volatilização (CANDEIA *et al.*, 2009).

O uso do biodiesel como combustível cresce rapidamente no mundo inteiro, no Brasil não é diferente sua utilização tem sido crescente desde 2004 e, em breve os veículos brasileiros movidos a óleo diesel - caminhões, ônibus, tratores e locomotivas - estarão funcionando com um percentual maior de biodiesel no tanque, gerando benefícios energéticos, ambientais e sociais. O governo federal, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, tornou obrigatória a adição de 4% deste combustível ao óleo diesel de origem fóssil desde Julho de 2009 (LEI n^o.11.097, 2003) e a partir de 2013 o percentual passará a 5% (POUSA *et al.*, 2007). Atualmente, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel é de 4%.

3.2 A Planta Pinhão Manso

O pinhão manso (*Jatropha curcas* Linnaeus) (Figura 3.1) é um arbusto originário da América Latina, pertencente à família Euphorbiaceae que é cultivada no México, Bolívia, Peru, Brasil, nos continentes Asiático, principalmente na Índia, e Africano (TAPANES *et al.*, 2008; ACHTEN *et al.*, 2008). É uma planta versátil com grande potencial de uso, sendo o óleo de sua semente o seu produto mais valioso (OPENSHAW, 2000). As principais vantagens do cultivo racional do pinhão manso são o baixo custo de

produção e a boa adaptação às condições áridas e semi-áridas, crescendo também em solos moderadamente salinos, degradados e que sofreram erosão (SARIN *et al.*, 2007). Além disso, como é uma cultura perene, pode ser utilizado na conservação do solo, cobrindo-o com uma camada de matéria seca, reduzindo, dessa forma, a erosão e a perda de água por evaporação, evitando enxurradas e enriquecendo o solo com matéria orgânica decomposta (PINHÃO MANSO, 2009a).



Figura 3.1: Árvore de pinhão manso, sua semente e óleo extraído do albúmen e semente

O pinhão manso é um arbusto grande de crescimento rápido, que pode atingir de 2 a 3 metros de altura, mas em boas condições de manuseio chega a atingir 5 metros e uma vida produtiva de 40 anos, em média (ACHTEN *et al.*, 2008; SARIN *et al.*, 2007). Seu tronco pode atingir 20 cm de diâmetro, e suas raízes são curtas e pouco ramificadas. Sua floração é monóica com flores masculinas e femininas na mesma planta. Seu fruto é do tipo capsular ovóide e trilobular, cujo diâmetro pode atingir 3 cm, formado por pericarpo que inicialmente é da cor verde passando a amarelo e castanho em seguida a medida que passa pelo ciclo de maturação (Figura 3.2). Essa maturação é atingida de 2 a 4 meses, após seu crescimento (ACHTEN *et al.*, 2008). O fruto é constituído de 53 a 62% por sementes e de 38 a 47% de casca (pericarpo) (SATURNINO, 2005).

ACHTEN *et al.* (2008) coletaram dados e informações disponíveis na literatura e discutiu os prós encontrados na utilização do pinhão manso na produção de biodiesel, suas deficiências e os potenciais riscos ambientais e os benefícios em cada etapa de produção,

dando uma visão geral sobre informações atualmente disponíveis nas diferentes etapas de produção do biodiesel de *jatropha curcas L.*, cultivo e produção de sementes, extração do óleo, conversão e uso do biodiesel e seus sub-produtos.



Figura 3.2: Flores da árvore de pinhão manso, seu fruto verde e maduro, e suas sementes

A semente é relativamente grande, medindo de 1,5 a 2,0 cm de comprimento e até 1,3 cm de largura, quando secas. Possui albúmen abundante provido de dois cotilédones achatado e oleaginoso. Dependendo da variedade e das condições de cultivo, a semente que geralmente pesa de 0,5 a 0,8 gramas, pode apresentar cerca de 40% de casca e 60% de albúmen. Elas são compostas por aproximadamente 30% de lipídeos (53% estão no albúmen), 24% de proteínas e 2% de fibras. Esse conteúdo lipídico é formado por uma mistura de cadeias graxas provenientes dos ácidos palmítico (C16:0), esteárico (18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), sendo composto, principalmente, pelos ácidos oleico (41%) e linoleico (37%), seguidos pelos ácidos palmítico e esteárico. Cada oleaginosa possui óleos com composição diferentes, por exemplo, a soja e o algodão possuem os mesmos tipos de ácidos graxos em sua composição, entretanto, suas porcentagens são distintas, pois o óleo de soja possui 17,4% de oleico e 55,2% de linoleico, enquanto o algodão possui 33,5% de oleico e 48,0% de linoleico, conforme demonstrado na Tabela 3.2 (REZENDE *et al.*, 2006). A diferença nas porcentagens de ácidos graxos nos óleos influencia diretamente nas propriedades físicas, químicas e térmicas dos mesmos, por exemplo, a estabilidade térmica e viscosidade. O pinhão manso possui menos ácido graxo linoleico o que lhe confere maior estabilidade térmica e maior viscosidade ao ser comparado com o óleo de soja e algodão.

Recentemente, foi constatado que as sementes do pinhão manso produzem um óleo de excelente qualidade, superior ao óleo de mamona, e semelhante ao diesel extraído do

petróleo, podendo assim ser usado como combustível (BANAPURMATH *et al.*, 2008; SIRISOMBOONA *et al.*, 2007) em motores movidos a diesel, em proporções que variam de 20 até 30%, ou usado puro após transesterificação. Ensaio feitos com o óleo extraído do pinhão manso, comparando-o com o diesel, indicaram bons resultados. Num motor diesel, para gerar a mesma potência, o consumo de óleo de pinhão manso foi 16,1% maior, o ruído mais suave e a emissão de fumaça semelhante (PINHÃO MANSO, 2009a).

Tabela 3.2: Composição percentual das cadeias graxas nos óleos de pinhão manso, soja e algodão (REZENDE *et al.*, 2006)

Ácido Graxo	Oleaginosa		
	Pinhão Manso	Soja	Algodão
Mirístico	-	0,2	0,1
Palmítico	13,3	12,0	13,7
Palmitoleico	0,8	0,1	0,2
Esteárico	6,4	4,2	2,0
oleico	41,2	17,5	33,5
linoleico	36,5	55,2	48,0
Linolênico	0,3	7,7	0,8

Atualmente, essa espécie não é explorada comercialmente no Brasil, mas vem sendo pesquisada amplamente por ser uma oleaginosa viável para a obtenção do biodiesel, pois produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos. Com a possibilidade do uso do óleo do pinhão manso para a produção do biodiesel, abrem-se amplas perspectivas para o crescimento das áreas de plantio com esta cultura no semi-árido nordestino. Em Jacobina, 350 km de Salvador (BA), está em fase de instalação um projeto que prevê a implantação 1000 hectares desta oleaginosa para fins de produção de óleo combustível. Em outro empreendimento privado, a empresa Biodiesel do Vale do São Francisco, sediada em Petrolina, a 750 km de Recife, irá processar biodiesel a partir de mamona e pinhão manso. Esta empresa é recém adquirida por um grupo português, que atua no setor energético. Na área pública, a Petrobrás estuda o uso da planta em usina que pretende instalar na cidade mineira de Montes Claros com capacidade de processar até 40 milhões de litros por ano (PINHÃO MANSO, 2009b)

A avaliação da qualidade de óleos vegetais, bem como do biodiesel, são de extrema relevância e requer a determinação de suas propriedades físicas e químicas como: Índice de

Acidez, Glicerina livre, Viscosidade cinemática, comportamento reológico, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Cromatografia, Ponto de fluidez, Ponto de névoa e Ponto de entupimento de filtro a frio.

3.3 Transesterificação por Catálise Básica

O processo químico considerado o mais viável para obtenção de biodiesel é a transesterificação. A transesterificação ocorre quando triglicerídeos reagem com álcool de cadeia curta, na presença de catalisadores, tendo como produtos finais ésteres de ácidos graxos e glicerol (Figura 3.3).

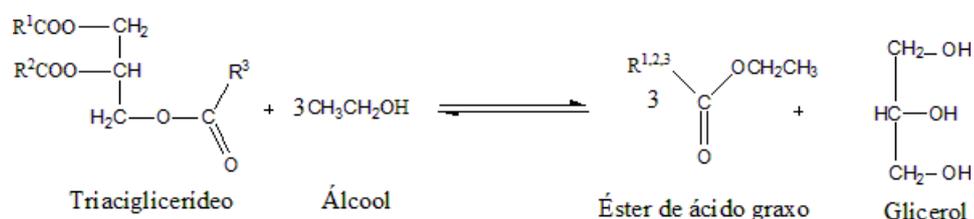


Figura 3.3: Transesterificação de triglicerídeos com álcool primário. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquilas.

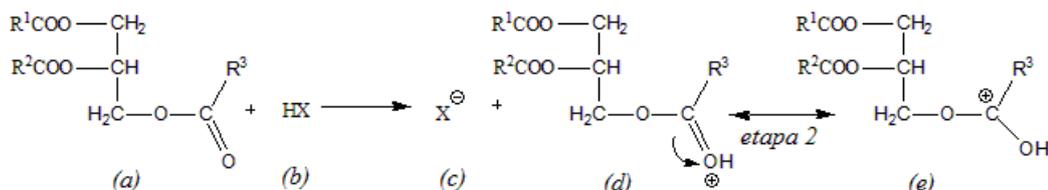
Uma variável importante na reação de transesterificação é a razão molar entre álcool e óleo, onde sua estequiometria requer três mols de álcool por mol de triglicerídeo para produzir três mols de ésteres de ácido graxo e um mol de glicerol. Essa reação é reversível, por isso necessita de álcool em excesso, e consiste de três etapas consecutivas, sendo consumido um mol de álcool a cada etapa, onde inicialmente os triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, em seguida a monoglicerídeos e por último aos ésteres (TAPANES *et al.*, 2008).

A transesterificação dos triglicerídeos pode ser realizada usando diversos tipos de catalisadores como: catalisadores alcalinos, ácidos, catalisadores heterogêneos, enzimas e ainda usando álcool no seu estado supercrítico (KAPILAN *et al.*, 2009). A catalise ácida, segundo SILVA (2005) possui os inconvenientes de exigir altas temperaturas, alta razão molar óleo:álcool e longo tempo de reação. O mecanismo da transesterificação por catalise ácida é apresentado na Figura 3.4.

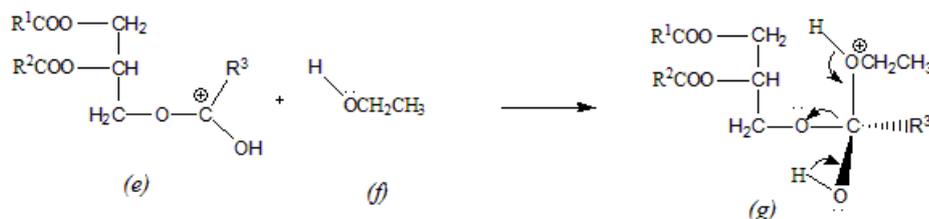
Na *etapa 1*, ocorre a protonação da carbonila do triacilglicerídeos, espécie (a), gerando na *etapa 2* duas estruturas de ressonância, espécies (d) e (e). Em seguida, na *etapa*

3 a espécie (e) sofre o ataque do álcool, espécie (f) resultando em um intermediário tetraédrico, espécie (g), que, posteriormente ocorre a formação do éster etílico, espécie (i), liberação da glicerina, espécie (h), e a regeneração do catalisador, espécie (b). Vale salientar que essa reação apresenta a exigência de um meio anidro, para evitar o baixo rendimento, devido à formação competitiva de produtos de hidrólise dos ésteres.

etapa 1



etapa 3



etapa 4

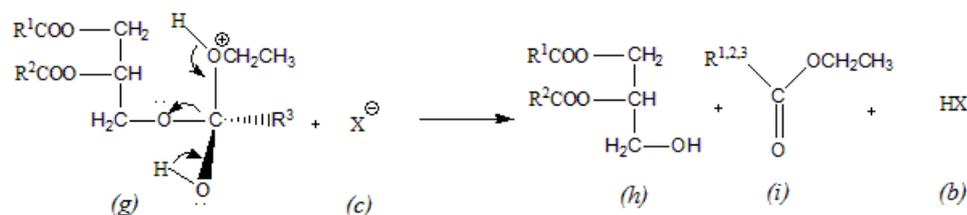


Figura 3.4: Representação do mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise ácida. R¹, R² e R³ representam grupos alquila.

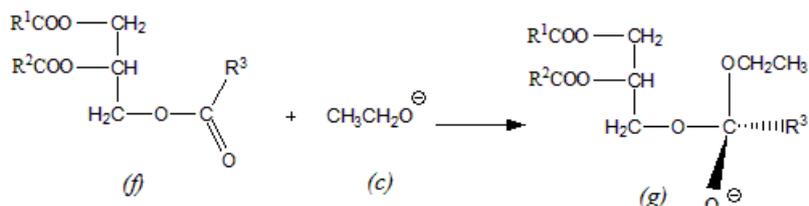
Apesar da transesterificação ácida ser melhor em presença de grande quantidades de ácidos graxos livres, a catalise básica ocorre 4000 vezes mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença um de catalisador ácido (FUKUDA *et al.*, 2001), dando maior rendimento e melhor seletividade, além de apresentar menos problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para essa reação são KOH e NaOH, sendo que o uso dos hidróxidos (sódio ou potássio) na obtenção dos metóxidos (de sódio ou potássio) é preferível do que obtê-los usando sódio ou potássio metálicos (FERRARI *et al.*, 2005a; KAPILAN *et al.*, 2009).

O mecanismo da transesterificação básica está delineado na Figura 3.5. Onde na *etapa 1* ocorre a formação do íon etóxido (espécie *(c)*), através da reação entre o álcool (espécie *(a)*) e o hidróxido (espécie *(b)*). Em seguida, na *etapa 2*, a espécie *(c)* ataca o carbono da carbonila do triacilglicerídeo (espécie *(f)*), dando origem a um intermediário tetraédrico (espécie *(g)*) com posterior formação de uma molécula de éster etílico (espécie *(h)*) e de outro intermediário (espécie *(i)*). A espécie *(i)* reage com espécie *(d)*, formando um diacilglicerídeo (espécie *(j)*) e regenerando o catalisador (espécie *(b)*). A reação ocorrerá mais duas vezes, liberando a molécula de glicerina.

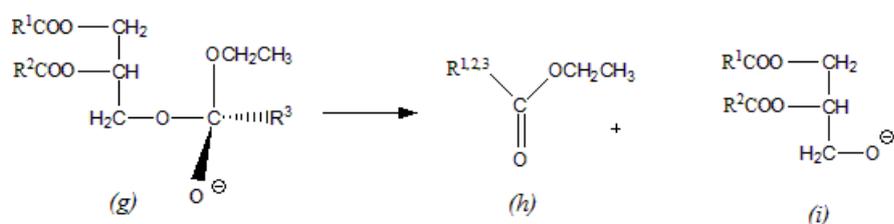
etapa 1



etapa 2



etapa 3



etapa 4

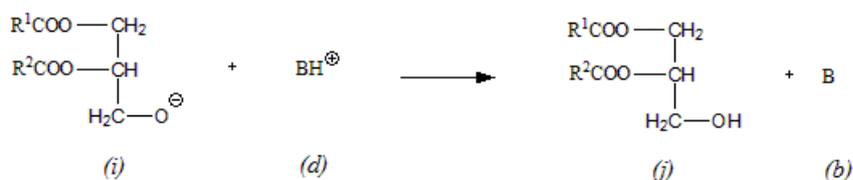


Figura 3.5: Esquema da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando a catálise básica. R^1 , R^2 e R^3 representam grupos alquila.

Diversos trabalhos na literatura reportam o uso da catalise básica em prol da catalise ácida, por causa dos inconvenientes desta, descritos anteriormente. No entanto, a catalise

básica apresenta alguns problemas operacionais quando o óleo apresenta altos teores de ácidos graxos livre, pois formam sabões que acabem gerando emulsões, dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorrer quando existem quantidades consideráveis de água no meio reacional, uma vez que acelerar a hidrólise dos ésteres presentes, levando, conseqüentemente, a formação de sais de ácidos graxos.

FERRARI *et al.* (2005a) obtiveram biodiesel por transesterificação do óleo de soja neutro e anidro usando etanol e NaOH como catalisador a uma temperatura de 45°C e 5 minutos de agitação. Testaram também diferentes proporções de biodiesel-diesel como combustível em um gerador de energia. DIAS *et al.* (2008) estudaram a produção de biodiesel usando as misturas de óleos vegetais (virgens e usados) com gordura animal, usando uma razão molar de 1:6 (óleo:metanol) e 0,8% de NaOH e 60 minutos de reação sob agitação. Utilizando essas condições reacionais FERRARI *et al.* (2005a), observaram uma taxa de conversão de 97,5% dos ácidos graxos presentes em ésteres etílicos, enquanto DIAS *et al.* (2008), obtiveram taxas de conversão dos ácidos graxos em ésteres variando de 81,7 a 88,8%, em massa.

Em sua pesquisa, CANDEIA *et al.* (2009) sintetizaram e caracterizaram amostras de biodiesel etílico e metílico de soja, através da catalise alcalina utilizando uma razão molar de 1:6 de óleo:álcool e 1% de KOH à 32 °C e obteve rendimentos, em massa, de 98 e 96% e pureza de 96,1 e 97,5% para os ésteres metílicos e etílicos, respectivamente.

BERCHMANS e HIRATA (2007) desenvolveram uma técnica de produção do biodiesel a partir do óleo bruto, das sementes de *Jatropha curcas*, contendo altas concentrações de ácidos graxos livres(15%). O elevado nível de ácidos graxos livres no óleo da *jatropha* foi reduzido à menos de 1% em duas etapas: a primeira etapa foi realizada com razão 0,60 m/m de metanol:óleo na presença de 1% m/m de H₂SO₄ como catalisador com 1 hora de reação à 50°C. Após a reação, a mistura permaneceu em repouso por 2 horas para separação das fases. No segundo passo foi feito uma transesterificação alcalina utilizando uma razão de 0,24 m/m de metanol:óleo e 1,4% m/m de NaOH como catalisador para produzir o biodiesel a 65 °C. Ao final do processo obteve-se 90% de ésteres metílicos de ácidos graxos em 2 h.

PHAN e PHAN (2008) obtiveram de 88-90% de biodiesel quando transesterificou óleo

de fritura utilizando uma razão molar óleo:álcool variando de 1:7 a 1:8, temperaturas de 30-50 °C e 0,75% em massa de KOH como catalisador.

Avaliando os resultados apresentados na literatura pode-se notar que a reação de transesterificação pode ser catalizada por diferentes tipos de catalisadores, em diferentes proporções, e em diferentes temperaturas.

3.4 Índice de Acidez

A conservação do óleo é indicada pelo índice de acidez, que é definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres de 1,0 g da amostra, Figura 3.6. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre, logo a determinação dessa propriedade é relevante, uma vez que, através dela pode-se quantificar a formação de ácidos graxos livres.

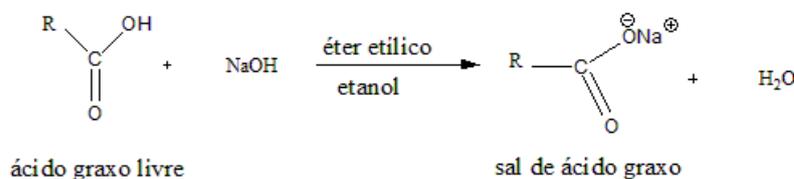


Figura 3.6: Reação da determinação do índice de acidez

Os altos índice de acidez tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica e oxidativa do combustível na câmara de combustão.

Diversos trabalhos da literatura reportam o índice de acidez de vários tipos de óleos. LANG *et al.* (2001) relataram que os índices de acidez dos éteres etílicos do óleo de linhaça, óleo de canola, óleo de girassol e o óleo de colza são 0,884; 0,869; 0,876 e 0,873 mg KOH/g, respectivamente, enquanto CHHETRY *et al.* (2008) obtiveram um índice de acidez de 0,29 mg KOH/g para os ésteres etílicos obtidos de óleo de fritura, FERRARI *et al.* (2005) apresentaram um índice de acidez de 0,5 mg KOH/g para o biodiesel etílico de soja. ACHTEN *et al.* (2008) em seus estudos sobre o pinhão manso, relata que o índice

de acidez do óleo e biodiesel etílico dessa oleaginosa variam de 0,92 - 6,16 mg KOH/g e 0,06 - 0,5 mg KOH/g, respectivamente.

Em estudos recentes sobre estabilidade oxidativa, BOUAID *et al.* (2009) concluíram que o número de acidez, das amostras analisadas, aumentou à medida que a amostra oxidava, conseqüentemente, aumentava a presença de peróxidos. O valor da acidez da amostra do biodiesel aumentou de 0,12 para 0,26 mg KOH/g com o tempo de estocagem, no entanto, após 12 meses de estocagem o índice de acidez não ultrapassou 0,5 mg KOH/g. Logo, podemos concluir que o índice de acidez do biodiesel depende do tipo de óleo usado na síntese, ou seja, de sua composição de ácidos graxos, e do tempo de estocagem.

3.5 Glicerina Livre

Um parâmetro importante que atesta a qualidade do biodiesel pode ser obtido através da concentração de glicerina, dentre outros parâmetros estabelecidos pela ANP. A glicerina pode apresentar-se sob duas formas, glicerina livre ou glicerina ligada na forma de glicerídeos (diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo), Figura 3.7. A soma destas nos fornece a glicerina total. Apesar de pouco solúvel a glicerina pode estar dispersa em forma de pequenas gotículas no biodiesel (BONDIOLI e BELLA, 2005).

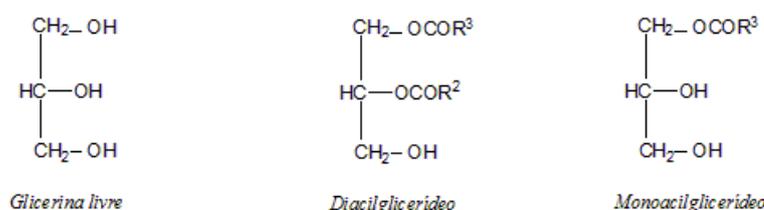


Figura 3.7: Estrutura da Glicerina Livre e Glicerina Ligada

O monitoramento do nível de glicerina livre bem como de Mono, Di e Triglicerídeos indicará a eficiência e o progresso da reação química durante o processo da síntese do biodiesel. Os glicerídeos podem aparecer durante o processo de transesterificação, mas devem estar ausentes no produto final. A glicerina combinada (Mono, Di e Triglicerídeos) e a glicerina livre podem levar o produto final a comportar-se como um sabão e não como um combustível. Além disso, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão pode gerar acroleína, um poluente atmosférico muito perigoso, pois sua reatividade pode desencadear reações de condensação, acarretando problemas de sedimentação e acúmulo

em partes móveis e nos tanques de estocagem, depósitos em válvulas, contaminação e Coquefação nos injetores e entupimento dos filtros.

3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Como o biodiesel e o diesel possuem funções químicas distintas, os espectros de infravermelho desses compostos contêm bandas específicas. O diesel por ser um hidrocarboneto apresenta quatro vibrações, as deformações axiais e angulares envolvendo as ligações C-H e C-C. No entanto, as vibrações mais características desse composto são as deformações axiais C-H, que ocorre na região de 3000 à 2840 cm^{-1} . Os grupos metila geram duas bandas em 2962 cm^{-1} e outra em 2872 cm^{-1} referentes aos $\nu_{as}\text{CH}_3$ e $\nu_s\text{CH}_3$. Enquanto as deformações do grupo metileno aparecem 2926 e 2853 cm^{-1} referentes as absorções $\nu_{as}\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$, respectivamente (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). Já o biodiesel por ser um éster, possui duas bandas de absorção características, que são bastante intensas e têm origem nas deformações axiais de C=O e C-O. As deformações C=O ocorrem em frequências entre 1750 e 1735 cm^{-1} . Além das bandas C=O e C-O, o éster (biodiesel) apresenta $\nu\text{C-H}_{(sp^3)}$ e $\nu\text{C-H}_{(sp^2)}$, $\nu\text{C=C}$ e δCH_2 .

O infravermelho é uma técnica que também pode ser usada na quantificação do percentual de biodiesel presente em blendas biodiesel:diesel. A literatura relata sobre o uso de espectroscopia no infravermelho para o monitoramento da transesterificação de óleos vegetais com metanol (KNOTHE, 1999; KNOTHE, 2000) e etanol (ZAGONEL *et al.*, 2004) e também na determinação da taxa de conversão desta reação.

PIMENTEL *et al.* (2006) determinaram a concentração de biodiesel em blendas com diesel mineral, usando espectroscopia de infravermelho, em misturas de 0% a 5% de biodiesel com o diesel, considerando a presença de óleos brutos como contaminante. Os resultados evidenciaram que o método é adequado e preciso para analisar blendas B2, bem como predizer o nível de biodiesel de origens diferentes como: óleo de soja, óleo de mamona e óleo usado em frituras. O método também foi útil para identificar contaminação com óleos brutos e blendas ilegais de diesel contendo óleo bruto ao invés de ésteres. GUARIEIRO *et al.* (2008) propuseram um método de quantificação do teor de

biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando infravermelho numa faixa de concentração de 0,5 a 5% de biodiesel adicionado no diesel, nessa faixa a linearidade foi maior que 99%. O método mostrou-se viável para quantificar o teor de biodiesel em misturas com concentrações superiores a 0,1%, uma vez que na recuperação do método o erro relativo foi de 10%, o que gera desvios de determinação inferiores a 0,002 (0,2%) e o valor recomendado pela legislação é igual a 0,02 (2%).

3.7 Comportamento Reológico

A viscosidade é um tipo de propriedade física que está intimamente relacionada com a estrutura molecular, o comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo e do número de ligações insaturadas. Ela é definida como sendo a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido. A viscosidade além de ser uma propriedade intrínseca dos óleos vegetais, influência consideravelmente no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção, refletindo, portanto, no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor. Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados.

Segundo CONCEIÇÃO *et al.* (2007), o comportamento reológico é um fator relevante no estudo de óleos e biodiesel, uma vez que a reologia está diretamente relacionada com a viscosidade, plasticidade, elasticidade, e o fluxo de matéria, ou seja, é constituída pela mudança na estrutura e fluxo das substâncias, relacionados com estas propriedades. Os fluidos verdadeiros apresentam uma resistência ao escoamento ou deformação, resultante da viscosidade do material. A viscosidade dos líquidos está diretamente relacionada às forças coesão entre as moléculas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênios.

A viscosidade de um fluido exerce um papel importante no bombeamento e fluidez do combustível dentro de um motor. Geralmente, éster etílico (EE) e éster metílico (EM) apresentam um comportamento Newtoniano em temperaturas operacionais típicas. No entanto, EM obtidos a partir de óleo de soja apresenta um comportamento pseudoplástico quando as temperaturas atingem valores inferiores a 5 °C, apresentando alta viscosidade. Esta alta viscosidade em baixas temperaturas é atribuída a formação de micro-cristais, os

quais causam sérios problemas em linhas de combustível no motor e filtros (RODRIGUES e CARDOSO, 2006). Para SHU *et al.* (2007), a viscosidade de óleos e biodiesel aumenta com comprimento da cadeia e decresce com o aumento das insaturações. As propriedades de fluidez de óleos variam mudando temperatura. Um modelo geral utilizado para caracterizar a reologia de um fluido é dado pela equação (3.1) (GOODRUM *et al.*, 2003):

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (3.1)$$

onde, η representa a viscosidade dinâmica, a uma dada temperatura. Se η é inferior à unidade indica um comportamento pseudoplástico, se η é superior à unidade indica comportamento dilatante. Um fluido Newtoniano apresenta valor de η igual a um. Isto indica que a viscosidade permanece constante para diferentes taxas de cisalhamento. O parâmetro K é o coeficiente de consistência e seu valor é proporcional à viscosidade do fluido. Como a viscosidade é uma função da temperatura os valores de K e η pode mudar com a temperatura. Portanto, K e η são determinados experimentalmente a partir de taxa de cisalhamento e viscosidade dados (GOODRUM *et al.*, 2003).

Outro parâmetro importante e útil a ser considerado é a viscosidade cinemática, pois engloba duas propriedades importantes do fluido: a viscosidade dinâmica e a densidade. A primeira define a resistência de um fluido em escoar e a segunda o potencial piezométrico de escoamento (MACHADO, 2002).

A norma ASTM D 445 conceitua viscosidade cinemática como sendo a medida do escoamento espontâneo do líquido em uma coluna piezométrica, medindo diretamente o tempo de escoamento através de um tubo cilíndrico, cujas dimensões são conhecidas. Em seguida, a viscosidade cinemática é calculada multiplicando o tempo (s) por um fator constante.

KRISNANGKURA *et al.* (2006) propuseram um modelo termodinâmico para determinar a viscosidade cinemática de ésteres metílicos de ácido graxo saturado de comprimentos de cadeias variados e comparou os resultados obtidos com os dados encontrados na literatura (Tabela 3.3). Diante dos resultados ele concluiu que o método proposto pode ser usado para determinar a viscosidade desses ésteres, mas em um limite estreito de temperatura (20-80°C) e que a vantagem do método proposto é que ele pode

ser diretamente relacionado com os parâmetros termodinâmicos básicos.

Tabela 3.3: Comparação entre as viscosidades previstas com as encontradas na literatura, citada por KRISNANGKURA *et al.*, 2006

Ésteres Metílicos de ácidos graxos	Palma	Soja	Canola	Babaçu	Amendoim
Viscosidade estimada (cSt)**	4,411	4,005	4,229	2,746	4,285
Viscosidade* (cSt)**	4,224	3,835	4,059	2,529	4,129
* valores da literatura; **(cSt) = cP/0,85 (assumindo que a densidade para todos os ésteres = 0,85 g.cm ⁻¹)					

COSTA NETO *et al.* (2000) em suas pesquisas apresentaram o valor da viscosidade de óleos e biodiesel de diferentes oleaginosas. De acordo com os dados apresentados, pode-se concluir que as viscosidades dos óleos são próximas, com variações de $\approx 10,0$ cSt, essa proximidade dos valores se dá em virtude da composição de ácidos graxos desses óleos também serem próximas. No entanto a mamona que possui alta viscosidade (Tabela 3.4) quando comparada aos outros óleos, esse aumento de viscosidade é devido à presença de um grupo OH na cadeia de seus ésteres. Os dados da Tabela 3.4 evidenciam a grande diferença de viscosidade entre o óleo diesel (2,0 - 4,3 cSt à 20 °C) e os óleos vegetais.

Tabela 3.4: Viscosidades de óleos vegetais in natura e biodieseis de diferentes oleaginosas (Fonte: COSTA NETO *et al.*, 2000)

Viscosidade à 37,8 °C (cSt)					
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui
Óleos	285	30,3	36,8	36,8	47,0
Biodiesel etílico	21,6	3,9	6,4	-	5,2

AGARWAL e AGARWAL (2007) analisaram o efeito da redução da viscosidade do óleo de *Jatropha* pelo aumento da temperatura do combustível (utilizando calor residual dos gases de escape) e, desse modo, eliminando os efeitos característicos das emissões de combustão do motor. Também foram realizados experimentos utilizando diferentes misturas de óleo de *Jatropha* com óleo diesel mineral para estudar o efeito da redução da viscosidade das misturas, desempenho e emissões do motor diesel. Ele concluiu que a viscosidade do óleo e do biodiesel da *jatropha* diminui com o aumento da temperatura, além disso, suas viscosidades diminuem quando misturados ao diesel mineral. Entretanto, a viscosidade do diesel não sofre influência com o aumento de temperatura. De acordo

com esse pesquisador a viscosidade do óleo da *jatropha curcas* é de 35,98 cSt à 40 °C, ou seja, próximo à dos outros óleos vegetais.

3.8 Cromatografia

A cromatografia pode ser usada para analisar amostras dos vários tipos de indústrias, alimentícia, farmacêutica, petroquímica entre outras. E as técnicas mais utilizadas são Cromatografia Líquida de Alta Performance e Cromatografia Gasosa, cada qual com sua aplicação. Na Cromatografia Gasosa a amostra é vaporizada e passa por uma coluna com temperatura compatível para mantê-la nesse estado. Um gás sob pressão transportará a amostra pela coluna que irá reter por mais ou menos tempo seus componentes de acordo com a afinidade, permitindo a separação da mistura de componentes da amostra analisada. Separados os vários componentes são enviados a um detector sensível que os quantifica.

FERRARI *et al.* (2005a) determinaram a composição em ésteres de ácidos graxos, presentes no biodiesel de soja, por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo equipado com o detector de FID e coluna 10% DEGS. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 225 °C e da coluna a 175 °C. Após o acompanhamento cromatográfico dos produtos formados em diversos períodos de tempos de reação, concluíram que 5 minutos foram suficientes para ocorrer a conversão do óleo, neutro e seco, em ésteres. Observaram também, que os ésteres de ácidos graxos insaturados foram predominantes, com o ácido linoléico aparecendo em maior quantidade (54,62%), e um teor total de 14,83% de ésteres de ácidos graxos saturados presentes no biodiesel produzido a partir do óleo neutro de soja.

SOUZA *et al.* (2007) determinaram o perfil cromatográfico do biodiesel obtido de óleo de algodão, o qual teve a predominância de ácidos graxos insaturados (68%), sendo 28% de ácido graxo oleico e 40% do ácido graxo linoleico em sua composição.

CANDEIA *et al.* (2009) determinaram a composição em ácidos graxos do biodiesel obtido do óleo de soja, através da cromatografia gasosa, tanto na rota metálica quanto etílica, mostrando um alto teor de ácidos graxos insaturados (oléico C18:1 com 24% e linoleico C18:2 com 55%).

Existem ainda vários estudos na literatura que relatam a composição dos ácidos graxos

no óleo de pinhão manso, o qual possui cerca de 88% de ácidos graxos insaturados, divididos entre oléico com 60%, linoleico com 19% e linolenico com 9% (ISSARIYAKUL *et al.*, 2008; ACHTEN *et al.*, 2008).

FERREIRA *et al.* (2008) analisaram, através da cromatografia gasosa, a emissão de compostos orgânicos voláteis em um motor a diesel. Os resultados evidenciaram uma redução na emissão de poluente oriundos da combustão de blendas (biodiesel-diesel), em relação aos encontrados na literatura. Houve uma redução de aproximadamente 19,5% de benzeno, redução significativa, uma vez que o benzeno é um composto cancerígeno.

3.9 Propriedades de Fluxo em Baixas Temperaturas

Apesar do biodiesel ser atrativo como combustível, sua viabilidade comercial é afetada em regiões de clima temperado, pois, quando o veículo e seu sistema de combustível são expostos a baixas temperaturas, problemas de ignição na hora da partida do motor podem acontecer, uma vez que, em baixas temperaturas cristais são formados devido a nucleação de parafinas de alta massa molecular (KNOTHE *et al.*, 2006). A tendência de um combustível em solidificar a baixas temperaturas pode ser quantificada por vários parâmetros tais como: ponto de névoa e ponto de fluidez.

O ponto de névoa é definido como sendo a temperatura na qual os cristais formados tornam-se visíveis a olho nu (diâmetro $\geq 0.5 \mu m$), pois cristais com esse diâmetro formam uma suspensão turbida. Em temperaturas abaixo do ponto de névoa grandes aglomerado de cristais são formados, o que restringe ou impede o fluxo do combustível nas tubulações e filtros. Portanto, o ponto de fluidez é definido pela temperatura na qual aglomerados de cristais estão suficientemente disseminado a ponto de impedir o escoamento livre do combustível.

Apesar das temperaturas que correspondem ao ponto de névoa e ponto de fluidez serem importantes, estas não são confiáveis do ponto de vista de operabilidade limite de um combustível. Para prever a temperatura limite em que um combustível pode ser utilizado, ou seja, a temperatura mais baixa na qual um combustível flui sem restrições são empregados testes como fluxo em baixas temperaturas (América do Norte) e ponto de entupimento de filtro a frio (África, Europa, Ásia e América do Sul) (KNOTHE, 2005).

Dados descritos em COSTA NETO *et al.* (2000) revelaram o valor do ponto de névoa para diversos tipos de óleos e seus respectivos ésteres etílicos (Tabela 3.5).

Tabela 3.5: Ponto de névoa de óleos vegetais in natura e biodieseis de diferentes oleaginosas (Fonte: COSTA NETO *et al.*, 2000)

	Ponto de névoa (°C)				
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui
Óleos	10	26	31	13	26
Biodiesel etílico	-6	-6	6	-	8

A análise dos dados presentes na Tabela 3.5, evidencia que os óleos possuem temperatura de ponto de névoa superior aos valores para os respectivos biodieseis, comprovando a eficácia do processo de transesterificação na diminuição na temperatura em que cristais começam a serem formados.

LANG *et al.* (2001) relataram valores de ponto de névoa e ponto de fluidez para outros óleos e seus respectivos biodieseis (Tabela 3.6).

Tabela 3.6: Ponto de névoa e ponto de fluidez dos óleos vegetais e biodieseis de Linhaça, Canola e Girassol (Fonte: LANG *et al.*, 2001)

	Ponto de névoa (°C)		Ponto de fluidez (°C)	
	Óleo	Biodiesel	Óleo	Biodiesel
Linhaça	-2	0	-6	-9
Canola	-1	1	-6	-9
Girassol	-1	1	-5	-8

Valores de ponto de névoa e fluidez de vários tipos de óleos são apresentados na literatura; CHHETRY *et al.* (2008) encontraram valores de -1 °C e -16 °C para ponto de névoa e fluidez, respectivamente, do óleo de fritura, ACHTEN *et al.* (2008) relatam valores de 2 °C e -3 °C como ponto de névoa e fluidez, respectivamente, para o óleo de pinhão manso, enquanto AGARWAL e AGARWAL (2007) encontraram 9 °C e 4 °C para o ponto de névoa e fluidez para o óleo da mesma oleaginosa. Esses resultados confirmam que estas propriedades estão relacionadas com a composição de ácidos graxos dos óleos e biodieseis, uma vez que os valores apresentados foram bem diferentes.

3.10 Estabilidade Oxidativa

Assim como os óleos, os biodieseis também estão suscetíveis a processos oxidativos quando submetidos ao armazenamento por longos períodos. Atualmente, um parâmetro utilizado para atestar a qualidade de óleos e combustíveis é a estabilidade oxidativa, que mede o tempo de resistência da amostra à oxidação (em horas) e é expressa pelo período de indução e o momento em que ocorre um brusco aumento na formação de produtos de oxidação (FERRARI *et al.*, 2005a).

Existem vários métodos empregados para determinar a resistência à oxidação, ou seja, o tempo de indução oxidativa (OIT) de uma substância. Dentre eles, citam-se o Método de estufa e Active Oxygen Method; Oil Stability Instrument; Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear; Rancimat, PetroOXY e Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC) (KNOTHE, 2007). Um método que se destaca na determinação do OIT é o PDSC, pois este permite a aceleração de reações que ocorrem lentamente, uma vez que ele possibilita fornecimento de numerosas moléculas de oxigênio, altas temperaturas e pressão.

Segundo DUNN (2006), o PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra. Para KODALI (2005), a técnica é eficaz nas modalidades dinâmica, para determinação da temperatura de oxidação, e isotérmica, para determinação do tempo de indução oxidativa.

Fatores como tipo e teor de ácidos graxos, exposição à radiação Ultravioleta, presença de radicais livres e de traços de metais, bem como o contato do óleo ou biodiesel com oxigênio contribuem, significativamente, para a oxidação durante o armazenamento dessas substâncias (KAPILAN *et al.*, 2009). A oxidação de óleos e ésteres insaturados representa um processo complexo, envolvendo reações entre os radicais livres e o oxigênio molecular com os hidrogênios alílicos e bis-alílicos presentes. Durante a degradação oxidativa do biodiesel são gerados diversos compostos, tais como: resinas, peróxidos e hidroperóxidos. Essas espécies químicas causam diversas complicações no sistema de injeção e combustão do motor, uma vez que, tanto a resinificação como os peróxidos e hidroperóxidos podem polimerizar com outros radicais produzindo sedimentos insolúveis, ácidos de cadeia menores e aldeído, ocasionando maior susceptibilidade à corrosão e,

conseqüentemente, diminuir o desempenho e a vida útil dos motores (RAMOS *et al.*, 2003; KAPILAN *et al.*, 2009).

O biodiesel pode oxidar através de reações hidrolítica, enzimática, fotoxidação e autoxidação. As reações hidrolíticas ocorrem na presença de umidade e calor, enquanto a enzimática ocorre através da ação catalítica de enzimas. A fotoxidação é promovida pela radiação UV em presença de agentes fotosensibilizadores que absorvem a energia luminosa e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), que em seguida é transformado ao estado singleto ($^1\text{O}_2$). A autoxidação se processa em três etapas (iniciação, propagação e término) (Figura 3.8), sendo a presença de luz e calor os fatores que favorecem a formação de radicais livres, devido à retirada de um hidrogênio alílico (etapa de iniciação). Em seguida (propagação), esses radicais são atacados por moléculas de oxigênio e convertidos a outros radicais que atuam como propagadores da reação de oxidação, gerando peróxidos e hidroperóxidos, produtos primários da oxidação. Por fim, ocorre a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjos dos produtos primários da oxidação), devido à combinação de dois radicais (término da reação).

Entretanto, os processos oxidativos podem ser minimizados com a adição de substâncias antioxidantes, uma vez que esses são capazes de bloquear a iniciação e propagação de radicais livres, impedindo ou minimizando a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, que são produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, Figura 3.9. A tecnologia dos antioxidantes é amplamente aplicada em muitas indústrias, pois estes compostos atuam diretamente nas etapas de processamento e armazenamento de alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, produtos petroquímicos.

Estudando a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja por PDSC, DUNN (2000) concluiu que essa técnica é rápida e precisa para determinar a temperatura de indução oxidativa e outros parâmetros que podem ser correlacionados a estabilidade dos ésteres metílicos de soja e que a estabilidade desses ésteres melhorou na presença de antioxidantes (Figura 3.10), ou seja, a temperatura de oxidação aumentou de 108,4-127,2 °C para 137,2-163,4 °C, sendo que a presença do antioxidante t-butilhidroquinona conferiu maior estabilidade ao biodiesel do que a presença do α -tocoferol.

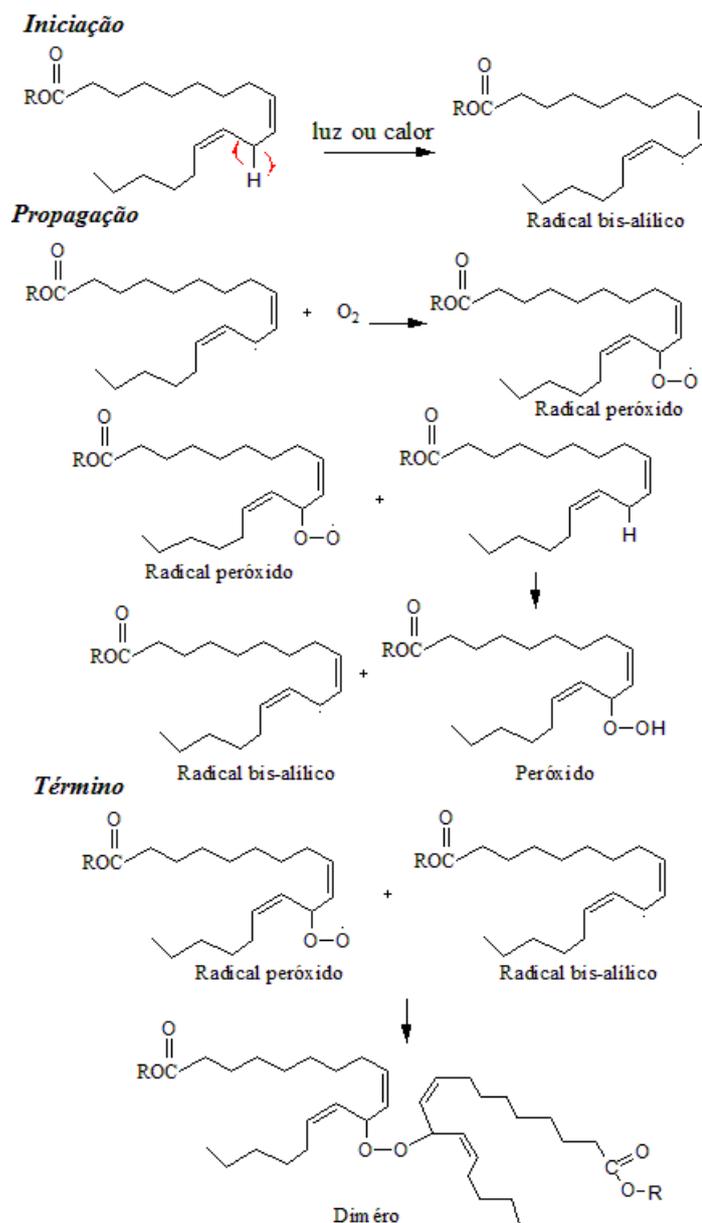


Figura 3.8: Esquema da auto-oxidação do linoleato de alquila. R representa um grupo alquil. (Fonte: RODRIGUES FILHO, 2009a)

Através do método de Rancimat, FERRARI *et al.* (2005b) avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de ésteres etílicos de ácidos graxos de soja e constatou que, embora os óleos de soja neutro, refinado e usado em fritura apresentassem índices de iodo semelhantes, a estabilidade oxidativa dos biodieséis obtidos comportaram-se de maneira distinta. As estabilidades foram crescentes na seguinte ordem: biodiesel de óleo neutro, biodiesel de óleo refinado e biodiesel de óleo usado em fritura.

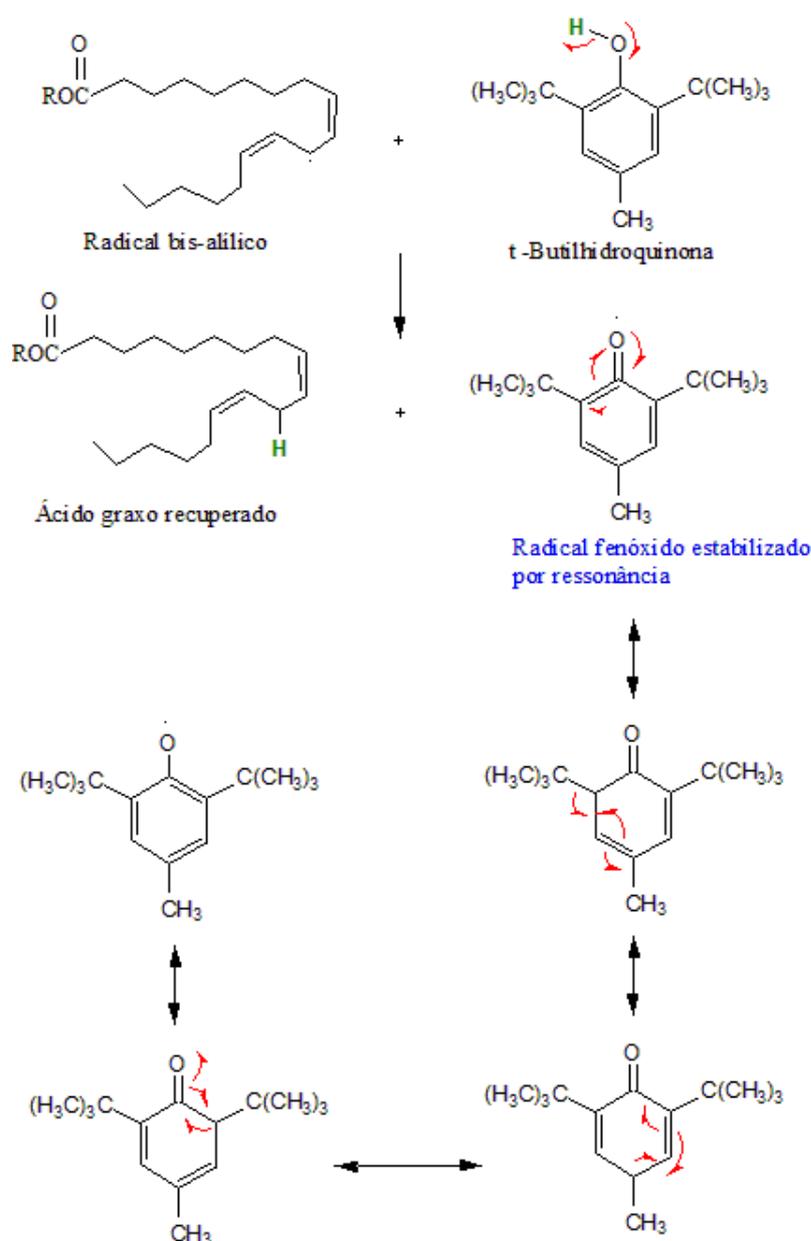
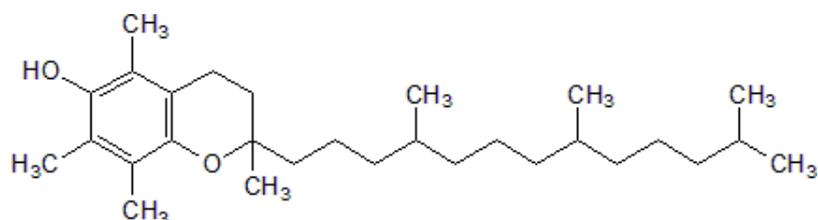


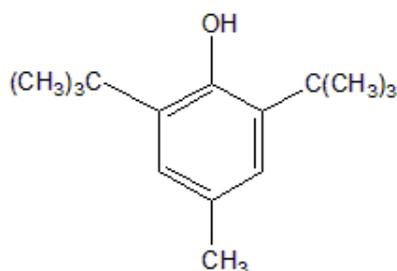
Figura 3.9: Esquema da ação dos antioxidantes no processo oxidativo do biodiesel.

Recentemente, RODRIGUES FILHO *et al.* (2009b) estudaram as propriedades antioxidativas do cardanol hidrogenado sobre o biodiesel de algodão por PDSC utilizando 203 psi de oxigênio e temperaturas isotermas de 80, 85, 90, 95 e 100 °C. Para essas condições de análise, os tempos de indução oxidativa foram de 124,0; 64,6; 22,7; 15,7 e 7,6 minutos para o biodiesel puro; 171,9; 106,6; 98,6; 77,0 e 41,5 minutos para o biodiesel aquecido a 150 °C por 1 hora, aditivado com 800 ppm·L⁻¹ de cardanol hidrogenado e para o biodiesel aquecido a 150 °C por 1 hora, os tempos encontrados foram 56,3; 28,3;

14,8; 8,2 e 1,7 minutos.



α -Tocoferol



t-Butilhidroquinona

Figura 3.10: Estrutura dos antioxidantes t-butilhidroquinona e α -tocoferol

Diante do que foi exposto, pode ser concluído que cada biodiesel possui estabilidade oxidativa com comportamento diferente, pois esta propriedade também está relacionada à composição de ácidos graxos, ou seja, biodieseis ricos em insaturações possuem menor estabilidade oxidativa. No entanto, a estabilidade desses biodieseis pode ser melhorada com a utilização de antioxidantes.

Parte Experimental

4.1 Extração do Óleo de Pinhão Manso

Existem vários métodos que podem ser empregados para a extração do óleo de sementes. Dentre eles, o método por extração mecânica, através de prensagem, e o método por extração química, realizado com um solvente químico. As sementes utilizadas foram previamente secas em estufa a uma temperatura de 105 °C por um período de 2 horas. Essas sementes foram submetidas aos dois tipos de extração.

4.1.1 Extração Mecânica

A extração mecânica do óleo foi feita em triplicata e realizada em uma prensa hidráulica empregando uma pressão de 30 toneladas, por um período de 4 horas, sobre a semente intacta e albúmen. Após a extração mecânica, a torta oriunda da prensagem foi submetida ao processo de extração química. Em seguida, o óleo obtido foi filtrado (ACHTEN *et al.*, 2008).

4.1.2 Extração Química

Para a determinação do teor de óleo no albúmen foi empregada a extração direta, utilizando o hexano como solvente. As sementes foram descascadas e as amêndoas foram trituradas. A extração foi feita em sôxhlet por lixiviação do óleo contido nas amêndoas através de seu contato com o solvente por um período de 3 horas a uma temperatura

de 60 °C. Em seguida, a amostra foi levada ao rotaevaporador para remover o solvente (ACHTEN *et al.*, 2008). As análises foram feitas em triplicatas utilizando setenta gramas (70 g) das sementes, previamente trituradas para aumentar a superfície de contato das amostras, melhorando assim, o tempo de extração e o rendimento. Em seguida, os cálculos do rendimento foram feitos.

4.2 Refino

As amostras de óleo do pinhão manso, obtidos pelas extrações mecânica e química, passaram por algumas etapas do processo de refino, degomagem e neutralização, de acordo com a metodologia adaptada de MORAIS *et al.* (2001), conforme descrito nos itens a seguir.

4.2.1 Degomagem

No processo de degomagem o óleo bruto foi aquecido até 80 °C e, em seguida, adicionou-se ao mesmo 1% (da massa do óleo) de H₃PO₄ (85%, comercial) e 3% de água destilada e com temperatura de 45 °C. A mistura foi submetida à agitação vigorosa durante 30 minutos e, em seguida, foi centrifugada para a separação da goma (proteínas, fosfolipídios, cinzas e impurezas). O sobrenadante dessa centrifugação foi levado a um funil de separação no qual permaneceu em repouso por 30 minutos. Houve a formação de três fases, das quais duas foram descartadas (as duas inferiores), e o óleo foi coletado.

4.2.2 Neutralização

Como o óleo apresentou um índice de acidez superior a 1,0 mg KOH/g, a neutralização foi feita pela adição alcalina de hidróxido de sódio ao óleo, à temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa e após 30 minutos foi aquecida a 70 °C para quebrar a emulsão, mantendo agitação lenta. A mistura foi filtrada à vácuo para separar as fases óleo-sabão (“borra”). A “borra” foi, então, descartada e o óleo foi lavado com água a uma temperatura de 50 °C. Após a lavagem, o óleo foi seco em estufa.

4.3 Índice de Acidez

Para determinar o índice de acidez, 2,0 gramas do óleo foram pesadas em um erlenmeyer, ao qual foi adicionado 25 mL de solução éter-álcool na proporção 2:1, previamente neutralizada com solução de hidróxido de sódio 0,1N. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína, titulando com solução de hidróxido de sódio 0,1N até a total neutralização.

O índice de acidez é obtido através da equação (4.1):

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (4.1)$$

onde, IA = índice de acidez, V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação, f = fator de correção da solução anterior e P = massa (g) da amostra.

4.4 Cromatografia do Óleo

A determinação dos ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso refino foi feita de forma indireta, ou seja, através dos ésteres metílicos de seus ácidos graxos, uma vez que, os triacilglicerídeos poderiam saturar a coluna cromatográfica. A amostra de óleo vegetal foi transesterificada, por catálise básica, utilizando metanol. Posteriormente, foram preparadas soluções em n-hexano e calculadas as concentrações segundo as curvas de calibração de padrões analíticos dos ésteres.

A transesterificação do óleo foi feita da seguinte forma: aqueceu-se com agitação magnética moderada 20 mL de óleo vegetal; quando a temperatura atingiu 60 °C foram adicionados 8 mL de solução 2% de NaOH (relação a massa do óleo) em metanol anidro. A mistura foi mantida, nessas condições, durante 30 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde permaneceu por 24 horas. Posteriormente, retirou-se a parte inferior (fase inorgânica) da separação e lavou-se a parte superior com água acidificada (ácido acético 0,05M) a quente (aproximadamente 70 °C). Lavou-se a solução com um volume de água acidificada, aproximadamente três vezes o volume inicial do óleo utilizado. Verificou-se o pH da solução e ajustou-se para 7,0 com água destilada quente (aproximadamente 70 °C). Após a solução ser lavada aqueceu-se

brandamente a solução para eliminação de água e álcool residual (até que a solução fique clara). Posteriormente, foram preparadas as soluções para análise cromatográfica. Esta transesterificação foi realizada segundo uma adaptação do método descrito por CHRISTIE (1989).

Para analisar o óleo, transesterificado, e assim determinar seus ácidos graxos foi utilizado um Cromatógrafo a Gás (GC-17-A) da Shimadzu, equipado com um detector de ionização de chama (FID) a 300 °C e um sistema de injeção “split” a 280 °C em uma razão de 1:30 para o volume de injeção de 1 L. N₂ foi utilizado como gás auxiliar e H₂ como gás de arraste a uma velocidade linear média de 35 cm·s⁻¹. A coluna empregada foi LM-100 (100% polietilenoglicol) com dimensões 25m × 0,25 mmi.d. × 0,25μm. A temperatura inicial da coluna permaneceu a 40 °C por 3 minutos, e em seguida fez-se uma rampa de aquecimento de 30 °C/min até 190 °C com duração de 22 minutos.

4.5 Preparação do Etóxido e Síntese do Biodiesel

Na preparação do alcóxido foi utilizado a proporção molar de 6:0,21 de etanol:hidróxido, em relação ao número de mols do óleo de pinhão manso. Expressando essa razão molar em massa, isso equivale que a cada 100 gramas de óleo de pinhão manso foram usados 26,5 gramas de etanol e 1,5 e 1,0 gramas do hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, respectivamente. Os alcóxidos foram obtidos utilizando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Após a dissolução do hidróxido no álcool, a mistura foi deixada em repouso, sob refrigeração e ao abrigo da luz, 12 e 24 horas antes da síntese do biodiesel. Também foram utilizados etóxidos preparados no momento da síntese.

Na síntese do biodiesel utilizando etóxido de potássio, a transesterificação foi realizada na razão molar de 1:6:0,21 (óleo:etanol:KOH). O etóxido foi adicionado ao óleo de pinhão manso à temperatura ambiente com agitação constante, por 15 min. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, permanecendo em repouso por 1 hora, com o objetivo de separar as fases biodiesel/glicerina. Decorrido esse tempo, a glicerina foi retirada e o biodiesel foi purificado, lavando inicialmente com água destilada, alternando lavagens com água à temperatura ambiente e a 45 °C para remoção de produtos da saponificação, sais de ácidos graxos, glicerina e hidróxido de potássio. Após a lavagem,

o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro e em seguida levado a estufa, a uma temperatura de 105 °C, para remoção da umidade.

Na obtenção do biodiesel utilizando o etóxido de sódio, a transesterificação foi realizada nas mesmas condições descritas anteriormente, com exceção da temperatura reacional realizada a 40 °C.

Os cálculos de rendimento (R_p) do biodiesel de pinhão manso, em massa, foram realizados durante o desenvolvimento da síntese de ambos os biodieseis, tendo como referência a reação estequiométrica abaixo:



Para calcularmos a Massa Molecular (MM) do óleo usamos o perfil cromatográfico do óleo de pinhão manso e a equação (4.2):

$$MM_{\text{óleo}} = \frac{\sum(\%_{\text{m.ac.g.}} \times MM_{\text{a.c.g.}}) \times 3}{\sum(\%_{\text{m.ac.g.}})} + 92 \quad (4.2)$$

onde, $MM_{\text{óleo}}$: Massa Molecular do óleo de pinhão manso em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $MM_{\text{ac.g.}}$: Massa Molecular dos ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); $\%_{\text{m.ac.g.}}$: Percentagem molar de cada ácido graxo.

Já a Massa Molecular do Biodiesel foi obtida usando o perfil cromatográfico do biodiesel e a equação (4.3):

$$MM_{\text{bio}} = \frac{\sum(\%_{\text{m.est.}} \times MM_{\text{est.}})}{\sum(\%_{\text{m.est.}})} \quad (4.3)$$

onde, MM_{bio} : Massa Molecular do biodiesel de pinhão manso ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); $MM_{\text{est.}}$: Massa Molecular dos ésteres do biodiesel de pinhão manso ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); $\%_{\text{m.est.}}$: Percentagem molar dos ésteres do biodiesel de pinhão manso.

De posse das Massa Molecular do óleo e do biodiesel, podemos então calcular a massa teórica de biodiesel a partir da estequiometria da reação, conforme equação (4.4):

$$m_T = \frac{m_{\text{óleo}} \times 3MM_{\text{bio}}}{MM_{\text{óleo}}} \quad (4.4)$$

onde, m_T : massa teórica do biodiesel em gramas; $m_{\text{óleo}}$: massa do óleo de pinhão manso usado na síntese.

O rendimento prático do biodiesel de pinhão manso foi obtido de acordo com a equação (4.5):

$$R_p = \frac{m_{\text{bio}} \times 100}{m_T}. \quad (4.5)$$

4.6 Espectro na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM MB - 102, usando um disco de KBr (32×3 mm) da Spectra-Tech Inc, na faixa de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$.

4.7 Cromatografia do Biodiesel

A identificação dos ácidos graxo presentes nos biodieseis etílicos de pinhão manso foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplada a um espectrômetro de massa modelo GC-MS QP 2010, marca Shimadzu, de coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30 m de comprimento, 0,319 mm de diâmetro interno e $0,10 \mu\text{m}$ de espessura), na qual foi injetado $1 \mu\text{L}$ das amostras, numa proporção 5:20 (amostra e solvente), com temperatura do injetor de $290 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura inicial (oven) da coluna foi de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ de acordo com a programação descrita na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Programação do Cromatógrafo a Gás
Programação de Temperatura do Forno

Temperatura Inicial	$130 \text{ }^\circ\text{C}$	por 1 minutos
Taxa de aquecimento 01	$2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $170 \text{ }^\circ\text{C}$	por 1 minutos
Taxa de aquecimento 02	$1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $180 \text{ }^\circ\text{C}$	por 1 minutos
Taxa de aquecimento 03	$20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $250 \text{ }^\circ\text{C}$	por 10 minutos

Todas as análises foram efetuadas com o gás de arraste hélio com vazão de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas do detector de massa e da interface foram de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

4.8 Reologia

O comportamento reológico das amostras foi determinado em um viscosímetro Brookfield, modelo LD DVII, com adaptador para pequenas amostras, Spindle 18 e 31, para o biodiesel e o óleo, respectivamente. As análises foram realizadas a temperatura de 25 °C, e esta foi controlada usando banho de água com uma precisão de $\pm 0,2$ °C (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

4.9 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro do tipo ISL modelo TVB 445, na temperatura de 40 °C. Os ensaios seguiram a norma ASTM D 445. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte equação (4.6):

$$\nu = C \times t \quad (4.6)$$

onde: ν = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C = constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); t = tempo (s).

4.10 Glicerina Livre

O procedimento para preparar a amostra para determinar a glicerina livre e combinada consiste em tomar uma amostra de 3,0 g do biodiesel em um funil de separação de 500 mL. Então, adicionou 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4), com agitação para homogeneizar a solução e deixou em repouso para separação das fases. Com a fase mais densa será determinada o teor de glicerina livre e com a fase menos densa o teor de glicerina combinada.

A fase mais densa foi coletada em um erlenmeyer para determinar o teor de glicerina livre. Neste erlenmeyer foram adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio $5,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ com posterior agitação e repouso por 10 minutos. Após o repouso, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, com agitação até homogeneizar. Essa solução foi titulada, ao abrigo da luz em banho de gelo, com arsenito de sódio 0,1N

até descolorir um pouco, então adicionou 3 gotas de solução de amido, titulando até a viragem. A análise do branco foi feita de acordo com o procedimento descrito, sem a presença da amostra.

O calculo foi feito baseado na equação (4.7):

$$GL = \frac{[(V_b - V_a) \times T \times 0,1]}{m} \quad (4.7)$$

onde, GL = glicerina livre; V_b = volume (mL) de arsenito consumido na titulação do branco; V_a = volume (mL) de arsenito consumido na titulação da amostra; T = título da solução de arsenito de sódio e m = massa (g) da amostra.

4.11 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro à frio (PEFF) foi realizado em equipamento, marca TANAKA, modelo AFP-102, de acordo com a norma ASTM D 6371.

4.12 Pontos de Névoa e Fluidiez

A determinação do ponto de névoa (PN) e fluidez (PF) foi realizada em equipamento da marca TANAKA, modelo MPC-102L, de acordo com a norma ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente.

4.13 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

As curvas PDSC foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, da TA Instruments DSC 2920, utilizando condições de análises isotérmica e não-isotérmica. As não-isotérmica se processaram utilizando cadinho de platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (equivalente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a 600 $^\circ\text{C}$. E as isotermas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com temperatura de isoterma de 110 $^\circ\text{C}$.

Os valores do tempo de indução oxidativa serão determinados pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que a amostra atingiu a temperatura de isoterma) (KODALI, 2005).

Resultados e Discussão

5.1 Extração do Óleo

As sementes foram expostas a uma temperatura de 105 °C por 2 horas para secagem dos grãos e eliminação de substâncias voláteis. Além disso, pois a essa temperatura a parede celular das células que contêm o óleo, os oleoplastos, são facilmente rompidas, melhorando a liberação do mesmo durante o processo de extração.

Os cálculos estatísticos foram feitos usando um lote de 15 amostras de sementes, pesando 1,3 kg cada, nos quais 55,44% da massa correspondiam ao albúmen, onde se encontra o óleo e, 44,56% correspondiam à massa de casca, isenta de óleo (Figura 5.1.a). Esses cálculos tiveram um desvio padrão relativo, RSD, igual a 4,29%.



Figura 5.1: a) Percentual de albúmen e casca na semente de pinhão manso; b) Extração do óleo do albúmen; c) Extração do óleo utilizando um saco de pano para alocar o albúmen.

Na extração mecânica do óleo a partir do albúmen, as perdas foram consideravelmente grandes, em virtude, de sua baixa resistência à compressão e também pelo presença de

orifícios no recipiente utilizado na extração (Figura 5.1.b). Essa extração obteve um rendimento inferior a 20% (m/m) de óleo em relação à amostra inicial. Os rendimentos melhoraram quando foi utilizado um saco de algodão, para colocar o albúmen e só então submetê-lo a prensagem (Figura 5.1.c). Com esse procedimento, o teor de óleo extraído aumentou para 38% (m/m) com um RSD de 0,86%. Enquanto o teor de óleo obtido da extração da torta teve um percentual médio de 14,5% (m/m) em relação à massa inicial submetida à extração. Somando as extrações químicas e mecânicas do óleo presente no albúmen, o rendimento total das extrações foi 43%, aproximadamente.

Nas extrações empregando a semente intacta, ou seja, com casca, o percentual de óleo extraído foi de 17,5% (m/m) em relação à amostra inicial, como apresentado na equação (5.1):

$$\begin{aligned} 3000g \text{ de semente} &\rightarrow 100\% \\ 525g \text{ de óleo} &\rightarrow X \\ X &= 17,5\% \text{ de óleo.} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Fazendo a correção, isto é, considerando apenas o percentual de albúmen na semente, 55,44% (m/m) o que corresponde a 1663 g nas 3000 g da amostra (equação (5.2)), o rendimento do óleo encontrado em 1663 g foi de, aproximadamente, 32% (m/m), como apresentado na equação (5.3):

$$\begin{aligned} 3000g \text{ de semente} &\rightarrow 100\% \\ X \text{ de albúmen} &\rightarrow 55,44\% \\ X &= 1663g \text{ de albúmen.} \end{aligned} \tag{5.2}$$

logo

$$\begin{aligned} 1663g \text{ de albúmen} &\rightarrow 100\% \\ 525g \text{ de óleo} &\rightarrow Y \\ Y &= 31,6\%. \end{aligned} \tag{5.3}$$

Esse rendimento ($\approx 32\%$) é condizente com a média do teor de óleo encontrado

nas extrações utilizando apenas o albúmen (38%), sendo, portanto, mais operacional a extração do óleo utilizando a semente intacta, pois as perdas contabilizadas entre os processos de extração foram pequenas (6,8%). Essas perdas são ocasionadas pela porosidade da casca, que provoca a retenção do óleo na torta (resíduo da prensagem).

De posse desses resultados, pode-se concluir que a metodologia de extração mecânica, revelou ser bem eficaz, uma vez que os teores de óleo foram similares aos resultados apresentados por PENHA *et al.* (2007), aproximadamente 50% (m/m) (extração química), e superior aos apresentados por QUINTILIANO *et al.* (2007), 17-24% (m/m) de óleo (extração mecânica), encontrados nas sementes da *jatropha curcas*.

Na extração química, o teor de óleo encontrado foi de 42% com índice de acidez superior a 16,0 mgKOH/g, já o óleo extraído mecanicamente do albúmen e da semente intacta apresentaram um índice de acidez de 4,09 e 7,14 mgKOH/g, respectivamente. O índice de acidez elevado na extração química leva a maiores perdas durante o processo de refino do óleo. Além disso, a extração química é bem mais dispendiosa que o método de extração mecânica proposto.

Um índice de acidez bem mais elevado na extração química pode ser atribuído, provavelmente, à presença de substâncias com caráter ácido (ácidos graxos livres), que porventura tenham sido extraídas, concomitantemente, ao óleo. Outro fator para esse elevado índice de acidez pode ser atribuído à formação de compostos oriundos da oxidação do óleo devido a exposição à temperatura elevada durante a extração.

5.2 Degomagem

Óleos vegetais brutos, segundo RAMOS *et al.* (2003), apresentam grandes quantidades de substâncias como proteínas, fosfolipídios, ceras, carotenóides, produtos de auto-oxidação, cinzas e impurezas. Esses compostos, quando misturados aos triacilglicerídeos, dificultam o processo de transesterificação e podem levar à formação de produtos indesejados durante o processo de síntese. Para minimizar esses problemas, a degomagem foi feita com ácido fosfórico (H_3PO_4), removendo assim compostos indesejados, pois os fosfatídeos possuem propriedades tensoativas e sua presença no meio reacional dificulta a separação das fases, durante a síntese do biodiesel e a recuperação da glicerina, uma

vez que sua presença ocasionaria danos ao motor. O ácido fosfórico, além de remover as impurezas, acima descritas, reduz os sais de ácidos graxos e elimina vestígios de metais pesados provenientes dos pesticidas, que, por conseguinte possam estar presentes no óleo.

O conteúdo de ácido graxos presentes na amostra de pinhão manso degomado foi de 99,9% (Tabela 5.1), resultado que confirma a eficiência do processo de degomagem do óleo, uma vez que durante a extração outras substâncias são extraídas concomitantemente ao óleo.

5.3 Cromatografia do Óleo

A composição do óleo de pinhão manso, de acordo com seu perfil cromatográfico (Tabela 5.1), apresentou-se em concordância com os dados citados na literatura, SARIN *et al.* (2007); ZHOU *et al.* (2006); TAPANES *et al.* (2008); e ACHTEN *et al.* (2008). No entanto, as percentagens dos ácidos graxos variaram muito em relação a esses dados, essa característica é observada em virtude do local de cultivo das sementes não ser o mesmo. Pois, dependendo do tipo de solo e estação do ano em que a planta foi cultivada, uma oleaginosa apresentará seu óleo com mais ou menos teor de algum ácido graxo em específico. Esse fato é observado em virtude das plantas absorverem elementos químicos presentes no solo, e se a constituição química do solo for diferente, apresentarão percentuais de ácidos graxos distintos.

Tabela 5.1: Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso

Ácido Graxo	Teor (%)		
	Pinhão Manso	SARIN, 2007	TAPANES, 2008
Mirístico (C14:0)	0,06	-	0,38
Palmítico (C16:0)	13,80	14,2	16,0
Palmitoleico (C16:1)	0,75	1,4	1-3,5
Estearico (C18:0)	4,80	6,9	6-7,0
Oleico (C18:1)	35,89	43,1	42-43,5
Linoleico (C18:2)	44,43	34,4	33-34,4
Linolênico (C18:3)	0,14	-	>0,80
Araquídico (C20:0)	0,12	-	0,20

Os resultados obtidos mostraram que o óleo de pinhão manso contém grande quantidade de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico, com 35,89 e 44,43%). Como

o óleo de pinhão manso possui uma quantidade considerável dos ácidos oleico (ácido graxo monoinsaturado $\approx 36\%$), aliado à presença relativamente elevada de ácidos graxos saturados ($\approx 19\%$), espera-se que o biodiesel obtido desse óleo apresente boa estabilidade oxidativa e boas propriedades de fluxo, características relacionadas ao bom desempenho como combustível.

5.4 Preparação do Etóxido e Síntese do Biodiesel

De acordo com MEHER *et al.* (2006), a síntese do biodiesel a partir do metanol é bem mais rápida que com o etanol, o que propicia uma melhor conversão dos triacilglicerídeos aos ésteres. Esse sucesso se dá em virtude da formação do alcóxido a partir do metanol ser bem mais rápida que quando se utiliza etanol. Esse comportamento é devido ao maior caráter ácido do metanol (pK_a 16 e ϵ 32,7), quando comparado ao etanol (pK_a 17 e ϵ 24,5). Como a reação de preparo do alcóxido é do tipo ácido-base, isso implica dizer que o metanol reagirá mais efetivamente do que o etanol. Além disso, a cadeia do metóxido é menor que a do etóxido, isso facilita o ataque aos triacilglicerídeos, ou seja, a cinética dessa reação será mais rápida durante a conversão dos triacilglicerídeos aos ésteres metílicos (biodiesel).

A constante dielétrica (ϵ) é uma propriedade de extrema relevância para um solvente, pois esta mede a capacidade de separação de cargas. O metanol por possuir maior ϵ diminui mais expressivamente a energia de ativação dos cristais dos hidróxidos (KOH e NaOH), acelerando, portanto, a obtenção do metóxido. Apesar disso, a produção do alcóxido a partir do etanol pode ser tão eficiente quanto ao obtido pelo metanol. Para isso basta levar em consideração o tempo de separação das cargas dos cristais de hidróxidos (KOH e NaOH) pelo etanol, e a temperatura em que essa reação acontece. Como o etanol possui uma constante dielétrica mais baixa é preciso de um tempo maior, para que haja a total separação dos íons do KOH, com conseqüente formação do etóxido. Além disso, como a reação de separação dessas cargas é fortemente exotérmica, é importante que ela se processe em baixas temperaturas e sem incidência de luz, uma vez que a luz desencadeia o processo oxidativo do etóxido.

A literatura reporta o NaOH e o KOH como catalisadores da reação de

transesterificação (BERCHMANS e HIRATA, 2007; FUKUDA *et al.*, 2001; ZHOU *et al.*, 2006; MEHER *et al.*, 2006). No entanto, o emprego da metodologia proposta reiterou que quando os íons hidroxila estão presentes em grandes quantidades irá ocorrer a hidrólise dos ésteres, formando ácidos graxos livres. Ainda segundo a literatura, a presença de água, proveniente da reação de obtenção do alcóxido a parti de hidróxidos alcalinos, no meio reacional atrapalha o processo reacional (MEHER *et al.*, 2006). Entretanto, quando o etóxido é efetivamente formado, a reação se processa com maior rapidez e eficiência, favorecendo as etapas 1, 2 e 3, ou seja, a formação dos ésteres (espécie *(h)*) (Figura 5.2). Dessa forma, a presença da água formada durante o processo reacional (etapa 1) não contribui para hidrólise dos ésteres, pois não haverá a presença dos íons hidróxido. Esse fato pode ser comprovado durante o processo de lavagem do biodiesel, pois além de uma neutralização mais rápida, não houve formação de emulsões (hidrólise dos ésteres e posterior formação de sais de ácidos graxos), o que contribuiu para um maior rendimento da reação.

Os biodieseis quando sintetizados usando os etóxidos de potássio (BIKOH) e de sódio (BINaOH) preparados no momento da síntese, apresentaram menor rendimento dos ésteres (85,7 e 82,8% respectivamente), além de usar maior quantidade de água na lavagem (800 e 850 mL respectivamente), evidenciando que não houve uma formação efetiva do etóxido. De acordo com as reações mostradas na Figura 5.2, pode-se observar que quando os hidróxidos não são totalmente consumidos durante a formação dos íons etóxidos, o excesso de íons hidroxila (etapa 4) reagirá com as moléculas de biodiesel (*(h)*), obtidas através das etapas (1, 2, 3), formando ácidos graxos livres (*(l)*), etapa (4). Estes, por sua vez, reagirão com os íons etóxidos (espécie *(c)*) ou hidróxidos (espécie *(j)*), seguindo os caminhos descritos na etapa (5), formando sais de ácidos graxos (sabão) (*(m)*) e diminuindo, portanto, o rendimento da reação. Conforme delineado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Rendimento e quantidade de água de lavagem dos biodieseis de pinhão manso

Amostra	Rendimento Prático (%)	Rendimento (m/m em %)	Água de lavagem (mL)
BIKOH	85,6	85,7	800
B12KOH	89,7	89,8	400
B24KOH	97,9	98,1	400
BINaOH	82,7	82,8	850
B12NaOH	86,5	86,7	550
B24NaOH	99,1	99,3	450

No entanto, pode-se notar que quando se utilizou os etóxidos de potássio (B12KOH e B24KOH) e de sódio (B12NaOH e B24NaOH) preparados por 12 e 24 horas, em câmara fria, antes das sínteses, o rendimento aumentou para 89,8 e 98,1%, quando sintetizamos o B12KOH e B24KOH, respectivamente, e para 86,7 e 99,3% quando sintetizamos o B12NaOH e B24NaOH, respectivamente, com máximo rendimento quando o etóxido foi preparado por 24 horas antes da síntese. Além disso, a quantidade de água usada durante o processo de lavagem diminuiu para 400 e 450 mL respectivamente, o que propicia benefícios econômicos e ambientais, uma vez que os gastos com o tratamento dessa água serão bem menores. O alto rendimento da reação e a necessidade de uma quantidade menor de água utilizada na lavagem são indícios que evidenciam o consumo total ou quase total dos hidróxidos convertendo-os aos etóxidos (potássio e sódio). E como a obtenção dos etóxidos decorreu de maneira efetiva, ou seja, sem excesso de hidróxidos, a reação de obtenção do biodiesel, tende a seguir as etapas 1, 2 e 3 da Figura 5.2, tendo como produtos finais a espécie (*h*) (ésteres) e glicerina.

TAPANES *et al.* (2008), em estudos teórico e experimental sobre a reação de transesterificação alcalina do óleo de pinhão manso, usaram 0,8% de etóxido de sódio e uma razão molar óleo:álcool de 1:9 e temperatura reacional de 45 °C durante 30 minutos. Sob essas condições, obtiveram uma conversão dos triacilglicerídeos de 93,14% usando etanol. Obteve-se neste trabalho um rendimento de 98,10 e 99,30%, a partir de 1,5% de etóxido de potássio e 1% de etóxido de sódio em uma razão molar óleo:álcool de 1:6, para os quais a transesterificação com o etóxido de potássio ocorreu à temperatura ambiente e com o etóxido de sódio a uma temperatura de 40 °C. Comparando tais resultados, pode-se concluir que os rendimentos obtidos no presente trabalho foram superiores, mesmo utilizando uma razão molar óleo:álcool menor e temperaturas brandas.

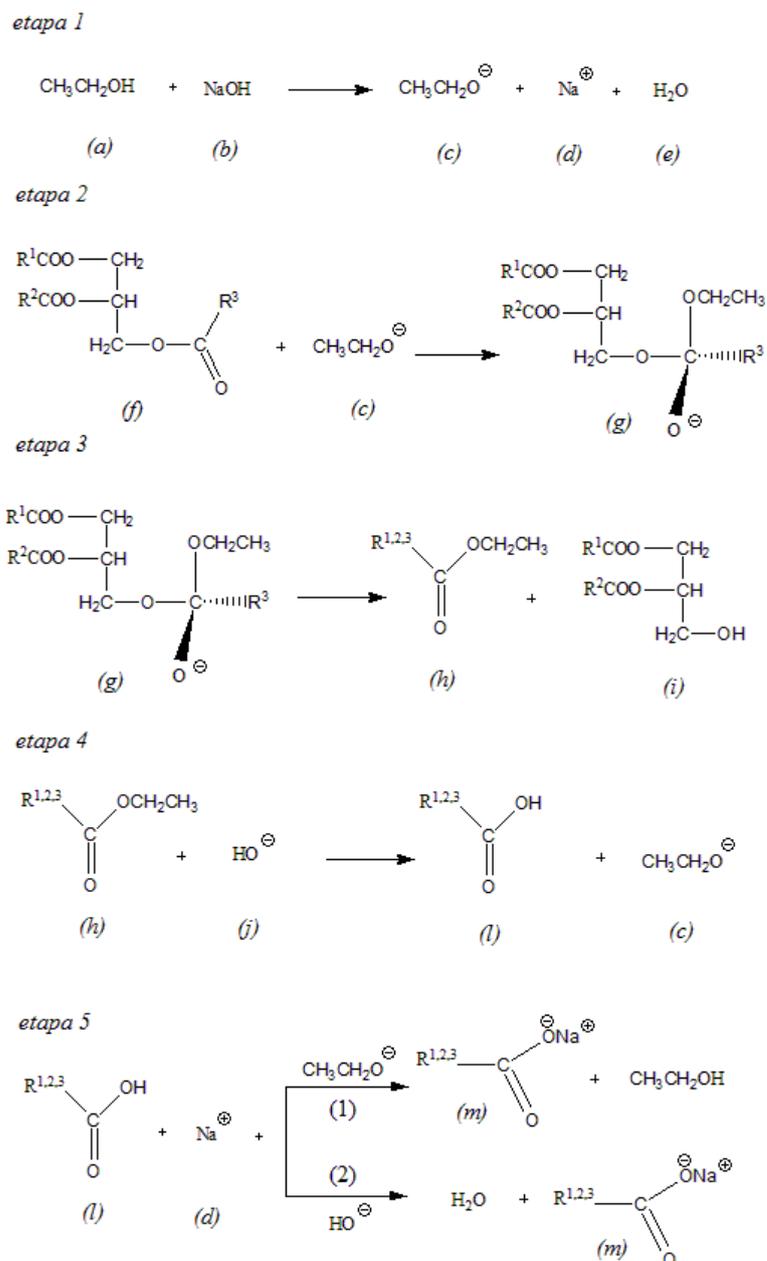


Figura 5.2: Esquema das reações envolvidas na síntese do biodiesel com etanol. R^1 , R^2 , R^3 representam os grupos alquila.

5.5 Espectro no Infravermelho

O espectro presente na Figura 5.3 apresenta as absorções referentes aos triacilglicerídeos: estiramento $\text{CH}(\text{sp}^2)$ de alqueno em $\approx 3009 \text{ cm}^{-1}$; estiramento $\text{CH}(\text{sp}^3)$ de alcano em $2924(\text{assim.})$ e $2854(\text{sim.}) \text{ cm}^{-1}$; estiramento de carbonila $\text{C}=\text{O}$ referente

aos ésteres dos triacilglicerídeos em 1744 cm^{-1} ; deformação angular de CH_2 em 1458 cm^{-1} ; estiramento da ligação C-O de éster em 1165 cm^{-1} e deformação angular assimétrica de CH_2 em 725 cm^{-1} , característico de cadeias longas $(\text{CH}_2)_n$. O não aparecimento de uma banda larga na faixa de $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ indica a ausência de grupos hidroxila nos óleos (ácidos graxos, alcoóis e umidade).

Os espectros presentes na Figura 5.4 apresentam as principais absorções características dos biodieseis: estiramento $\text{CH}(\text{sp}^2)$ de alqueno em 3001 cm^{-1} ; estiramento de $\text{CH}(\text{sp}^3)$ de alcanos em $2931(\text{assim.})$ e $2854(\text{sim.})\text{ cm}^{-1}$; estiramento $\text{C}=\text{O}$ em 1736 cm^{-1} , característica de ésteres; deformação angular de CH_2 de alcano 1458 cm^{-1} ; estiramento da ligação C-O de éster em 1180 cm^{-1} ; deformação angular assimétrica de CH_2 em 725 cm^{-1} , característico de cadeias longas $(\text{CH}_2)_n$. A ausência de uma absorção larga na faixa de $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ indica a ausência dos grupos hidroxila nos biodieseis, principalmente umidade.

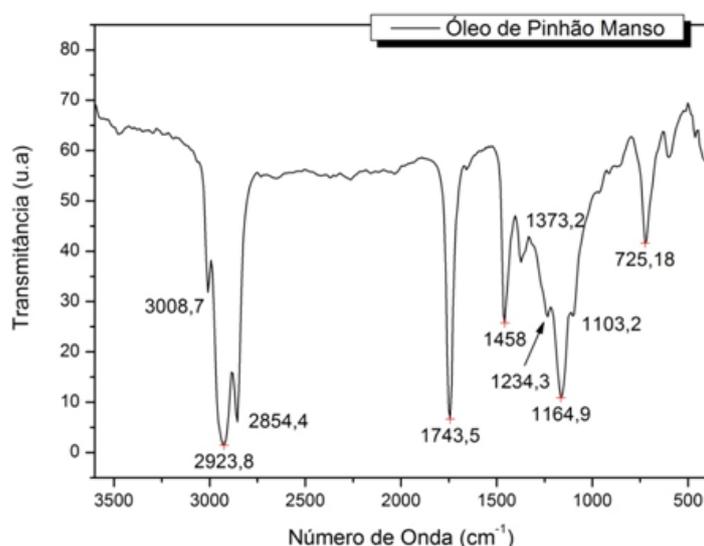


Figura 5.3: Espectro do Infravermelho do óleo de pinhão manso.

Os espectros de infravermelho dos biodieseis apresentaram bandas de absorção com diferentes intensidades. A intensidade de cada banda é devido à quantidade de radiação absorvida, e é proporcional à concentração da espécie química, que apresenta as transições vibracionais e rotacionais em relação a essa absorção.

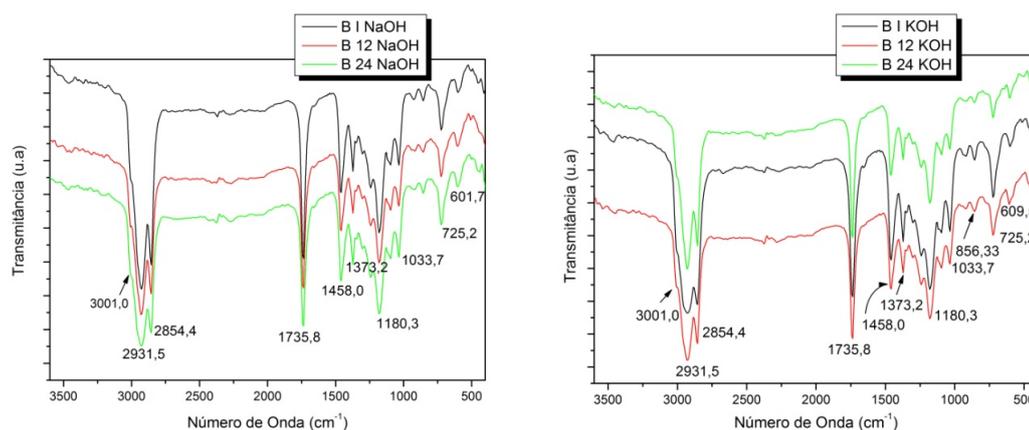


Figura 5.4: Espectro de Infravermelho dos biodieséis de pinhão manso obtidos com o etóxido de sódio e etóxido de potássio.

Comparando-se os espectros das Figuras 5.3 e 5.4, pode ser observado que os mesmos sinais aparecem em todas as amostras, porém, com pequenos deslocamentos de algumas bandas de absorções, Figura 5.5. Como, por exemplo, nas regiões de 1743 e 1180 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-O de éster, respectivamente. Esses deslocamentos são atribuídos à mudança da função éster do triacilglicerídeo (molécula rígida) ao éster do biodiesel após a reação de transesterificação.

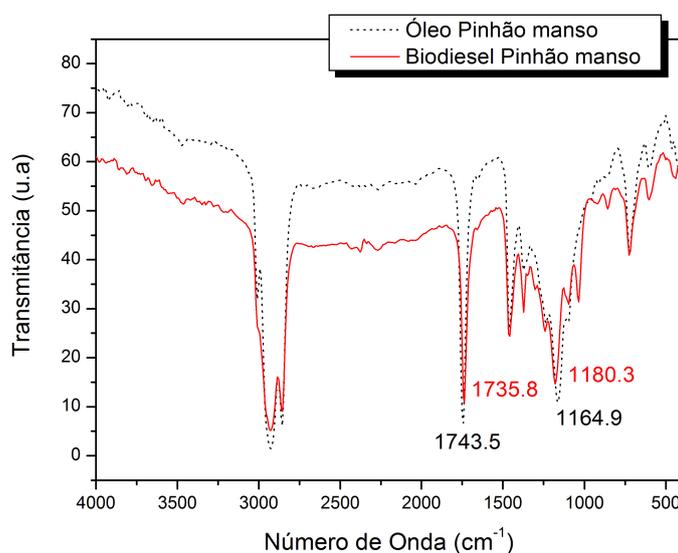


Figura 5.5: Espectro de Infravermelho do óleo e biodiesel de pinhão manso.

5.6 Cromatografia do Biodiesel

O comportamento das propriedades físico-químicas está diretamente relacionado à composição de ácidos graxos e ésteres etílicos do óleo e dos biodieseis, respectivamente. A identificação qualitativa dos ésteres etílicos presentes nos biodieseis foi feita comparando seus respectivos espectros de massa aos espectros padrões existentes na biblioteca do software (Massa Spectral Database- NIST/EPA/NIH), dispostos no Apêndice A. Já a análise quantitativa foi feita pela integração das áreas dos picos cromatográficos, de acordo com os tempos de retenção de cada ácido graxo, dispostos no Apêndice B.

A cromatografia dos biodieseis evidenciou a eficácia da reação de transesterificação e o processo de purificação, uma vez que os biodieseis não continham glicerina livre e o grau de pureza (teor total de ésteres) foi de 99,8%, portanto, apenas 0,2% pode estar relacionado aos mono, di e triacilglicérides, que porventura não tenha reagido. A composição dos ésteres etílicos dos biodieseis está na Tabela 5.3. Comparando os resultados apresentados, pode-se observar que a composição dos biodieseis sofreu uma pequena variação em função do tempo de preparo do etóxido, com destaque para as percentagens de oleatos e linoleatos, que sofreram redução e aumento, respectivamente, nas reações utilizando etóxidos com 12 horas de preparo (B12NaOH e B12KOH). Diante desse fato, pode-se inferir que os etóxidos preparado com 12 horas, por possui grande quantidade de íons hidroxila facilite a hidrólise dos oleatos de etila, os quais possuem cadeias com menor impedimento esteoquímico que os linoleatos de etila.

Tabela 5.3: Composição e teor dos ésteres encontrados em: B1NaOH, B12NaOH, B24NaOH, B1KOH, B12KOH, B24KOH.

Ésteres de ácidos graxos	Teor de Ésteres (%)					
	B1NaOH	B12NaOH	B24NaOH	B1KOH	B12KOH	B24KOH
Palmitoleato	0,72	0,73	0,79	0,72	0,89	0,77
Palmitato	14,66	13,74	14,69	13,75	15,26	14,09
Linoleato	32,14	40,46	33,24	33,43	39,22	34,36
Oleato	45,80	39,62	44,31	45,46	38,44	44,26
Estereato	7,49	6,76	7,77	8,21	6,60	8,12
Araquidato	0,15	0,19	-	0,21	0,17	0,21
Outros	0,17	0,19	0,17	0,16	0,15	0,23
Total de ésteres	99,83	99,81	99,83	99,85	99,85	99,77

A inversão que ocorreu influenciou na estabilidade oxidativa e nas propriedades

de fluxo. Os resultados apresentados, posteriormente, revelaram esse comportamento, enquanto as estabilidades oxidativas dos B12NaOH e B12KOH foram menores que as dos demais biodieseis, suas viscosidades foram melhores. A tendência observada nesses biodieseis tem como principal motivo a maior concentração de ácidos graxos insaturados. Além disso, eles contêm maior percentual de ácido linoleico, quando comparado aos outros biodieseis.

5.7 Comportamento Reológico

A investigação do comportamento reológico do óleo e do biodiesel de *Jatropha curcas* L. tem como finalidade avaliar suas propriedades de fluxo, as quais são relevantes para o uso de biodiesel como combustível.

A análise das curvas reológicas (Figura 5.6), demonstrou que o óleo, os biodieseis (BIKOH e BINaOH) e o diesel apresentaram comportamento newtoniano e que a viscosidade do biodiesel de pinhão manso é de uma ordem de grandeza menor que a do óleo correspondente. Isso é previsível, uma vez que o óleo é um triacilglicerídeo que possui três cadeias longas com grande área superficial, ligadas a uma molécula de glicerol, o que dificulta o movimento translacional das moléculas no meio líquido.

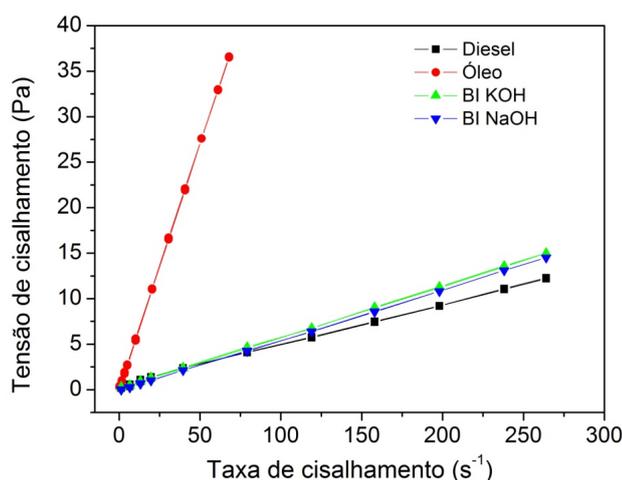


Figura 5.6: Relação entre Tensão de cisalhamento e Taxa de cisalhamento. As amostras apresentaram um comportamento Newtoniano.

Comparando os biodieseis obtidos utilizando etóxido de potássio e etóxido de sódio,

BIKOH, B12KOH e B24KOH, BINaOH, B12NaOH e B24NaOH, não se observa diferença significativa na inclinação das retas, o que evidencia que o tempo de preparo do etóxido não teve influência relevante para o comportamento reológico (Figura 5.7.a e b).

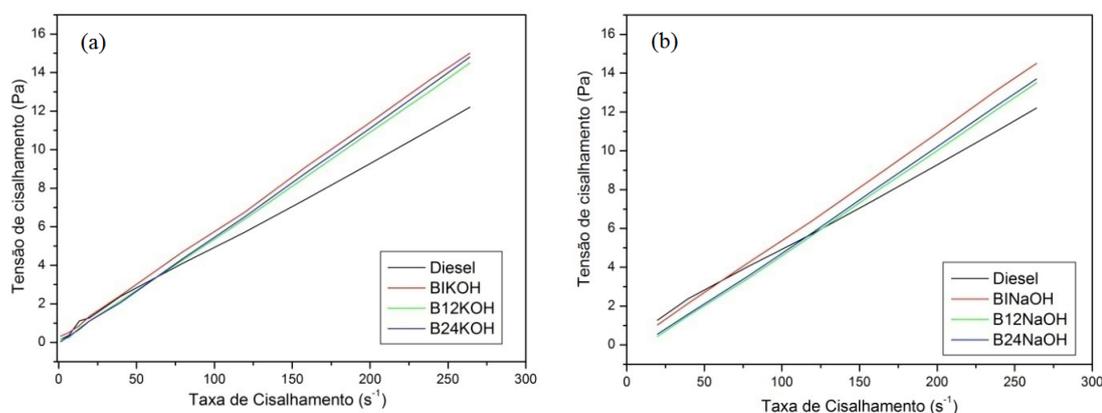


Figura 5.7: Relação entre Tensão de cisalhamento e Taxa de cisalhamento, (a) biodieseis obtidos utilizando etóxidos de potássio (BIKOH, B12KOH e B24KOH); (b) biodieseis obtidos utilizando etóxidos de sódio (BINaOH, B12NaOH e B24NaOH).

Comparando o diesel e os biodieseis, observa-se a semelhança entre suas viscosidades (Tabela 5.4). Como os biodieseis possuem a capacidade de formar interações intermoleculares polar, devido à presença da função éster, era de se esperar uma viscosidade bem superior a do diesel. No entanto, a presença de insaturações bem como seu posicionamento na cadeia dos ésteres equilibram essa viscosidade, uma vez que, as insaturações dificultam o empacotamento das moléculas de ésteres. Entre os biodieseis, os que apresentaram menor viscosidade foram B12KOH e B12NaOH, fato atribuído à maior concentração de linoleatos de etila em sua composição quando comparado aos outros biodieseis.

A análise da Figura 5.8 evidencia que os biodieseis do pinhão manso não possuem características elásticas e quando são submetidos a uma tensão constante, escoam com velocidade uniforme em todas as camadas do combustível enquanto essa tensão for mantida, conforme Figura 5.9.a. Tal comportamento não se aplicaria ao biodiesel do pinhão manso se ele possuísse viscosidade elevada, pois, nesse caso a velocidade entre as camadas de combustível pode variar através do tubo, conforme Figura 5.9.b.

Tabela 5.4: Análise reológica e viscosidade cinemática do óleo e dos biodieseis de pinhão manso.

Amostra	Viscosidade (mPa)	r*	SD**	V. Cinemática (mm ² · s ⁻¹)
Diesel	4,50 ± 5,62 × 10 ⁻²	0,9993	0,174	4,18
Óleo	53,93 ± 1,16 × 10 ⁻²	0,9999	0,139	40,27
BIKOH	5,61 ± 2,01 × 10 ⁻²	0,9999	0,062	5,11
B12KOH	5,47 ± 2,56 × 10 ⁻²	0,9999	0,079	5,09
B24KOH	5,61 ± 2,06 × 10 ⁻²	0,9999	0,064	5,11
BINaOH	5,52 ± 2,68 × 10 ⁻²	0,9999	0,064	5,18
B12NaOH	5,35 ± 2,58 × 10 ⁻²	0,9999	0,062	5,08
B24NaOH	5,40 ± 2,72 × 10 ⁻²	0,9999	0,065	5,11

*Coeficiente de correlação linear, **SD: Desvio Padrão

A variação na velocidade de escoamento ocasionará depósitos nas paredes do tubo ao longo do tempo e se a camada de biodiesel não se interpuser entre as peças do motor, durante sua injeção, poderá ocasionar um atrito excessivo, provocando elevação da temperatura e ocasionando, possivelmente, prejuízo ao motor, uma vez que em temperaturas elevadas o biodiesel sofre oxidação e pode formar materiais insolúveis ao longo do seu percurso, desde o tanque até o motor.

A presença de uma ligação dupla carbono-carbono na estrutura dos oleatos (configuração *cis*) presentes nas amostras de biodiesel de pinhão manso, dá origem a fortes interações intermoleculares entre os elétrons π das ligações duplas, o que facilita o empacotamento entre as moléculas desse tipo de éster.

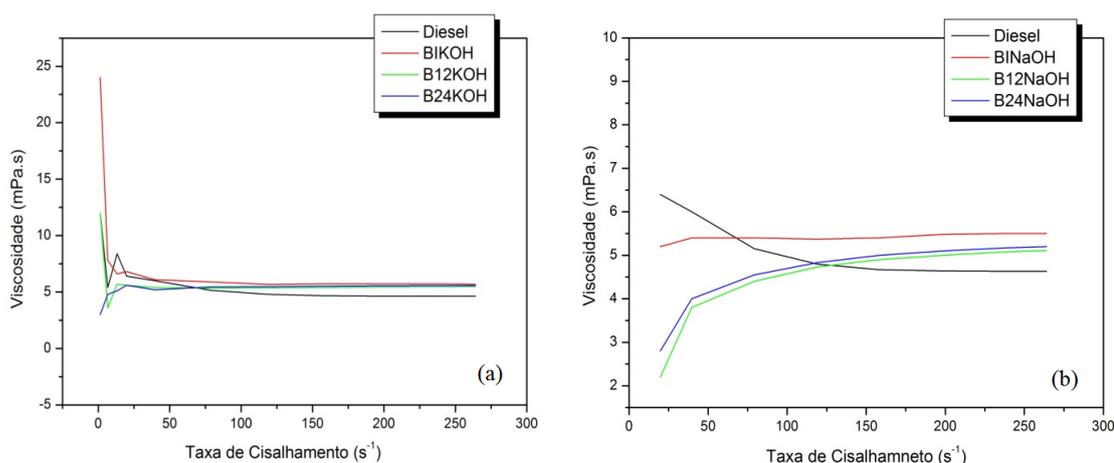


Figura 5.8: Relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento do diesel e dos biodieseis de pinhão manso. (a) obtidos com etóxido de potássio e (b) etóxido de sódio

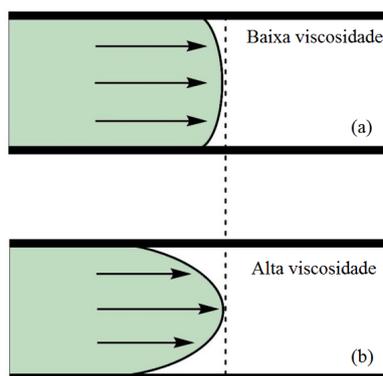


Figura 5.9: Comportamento de fluido dentro de tubos. (a) Fluidos de baixa viscosidade; (b) fluidos de alta viscosidade. A intensidade do vetor (\rightarrow) está diretamente relacionada à velocidade nas camadas do fluido.

Essas interações fortes não ocorrem entre moléculas de linoleatos do biodiesel do pinhão manso onde só devem existir apenas fracas interações de van der Waals. Nesse caso, as interações entre os orbitais π em linoleatos são diminuídas por causa da geometria espacial dessas moléculas, quando as ligações duplas não-conjugadas, levam a uma conformação *cis-cis* (Figura 5.10), dificultando a interação dos átomos de carbono sp^2 das duplas ligações de moléculas vizinhas. O primeiro efeito, presente nos oleatos, deve causar um aumento da viscosidade, enquanto o segundo, que está presente nos linoleatos, deve causar uma diminuição. Portanto, a mistura de oleatos e linoleatos no biodiesel de pinhão manso leva a um equilíbrio na viscosidade desse biodiesel, como mostra o comportamento newtoniano desse biocombustível na Figura 5.6, bem como dos valores de suas viscosidades cinemáticas (Tabela 5.4).

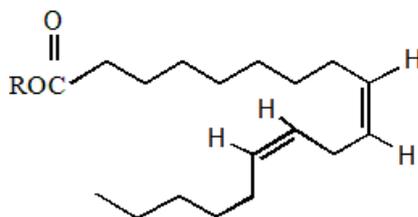


Figura 5.10: Configuração *cis-cis* na estrutura de um éster de ácido graxo do biodiesel de pinhão manso.

5.8 Propriedades de Fluxo em Baixas Temperaturas

Como a viscosidade de um combustível é inversamente proporcional a temperatura, ou seja, à medida que a temperatura decresce a viscosidade aumenta, faz-se necessário estudar as propriedades de fluxo a frio de um combustível: ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.5, nota-se que os valores para o ponto de névoa e ponto de fluidez estão em concordância com os valores de ponto de entupimento de filtro a frio, e estes por sua vez, apresentam-se dentro dos limites aceitos pela ANP e, portanto, viáveis comercialmente ao longo de todo o ano no Brasil (de acordo com Regulamento Técnico nº 1 da Resolução 7 de 19/03/2008 da ANP).

Assim como o óleo, os biodieseis de pinhão manso apresentam uma composição rica em ésteres de ácidos graxos insaturados, principalmente, oleico e linoleico, os quais possuem uma e duas ligações duplas, respectivamente. A presença de duas ligações duplas, nos ésteres etílicos de pinhão manso, leva a uma conformação *cis-cis*, Figura 5.10. Essa conformação diminui as interações intermoleculares e dificulta o empacotamento das moléculas. Além disso, grupos funcionais volumosos (éster) também comprometem o espaçamento lamelar entre moléculas individuais, isso ocasiona uma desordem rotacional que tem como consequência a formação de núcleos cristalinos com empacotamento menos estável das cadeias, melhorando assim as propriedades de fluxo a frio dos biodieseis de pinhão manso.

Tabela 5.5: Propriedade de fluxo a frio dos biodieseis etílicos de óleo de pinhão manso

Amostra	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	PEFF* (°C)
BIKOH	2	0	-1
B12KOH	2	-2	-3
B24KOH	3	0	-1
BINaOH	2	0	-1
B12NaOH	0	-1	-2
B24NaOH	2	0	-1

*PEFF: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Sob condições de resfriamento lento, há evidências de que a morfologia dos cristais formados em biodiesel puro é similar à observada em petrodiesel. Então, para melhorar

ainda mais as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de pinhão manso, assim como para o diesel, recomenda-se o uso de aditivos que evitem sua nucleação.

5.9 Estabilidade Oxidativa

Outra propriedade de extrema relevância é a estabilidade oxidativa do biodiesel, sobretudo em lugares de clima quente, pois através desta pode-se estimar o tempo de armazenamento do biodiesel em condições normais.

O estudo não-isotérmico por PDSC foi empregado com a finalidade de determinar a temperatura de oxidação do óleo e dos biodieseis. As curvas não-isotérmicas obtidas por PDSC estão representadas na Figura 5.11. Analisando essas curvas, nota-se que os processos oxidativo dessas amostras iniciam-se em aproximadamente 130 °C. É notório que os picos de degradação para o óleo e os biodieseis, obtidos com NaOH e KOH, são bem distintos.

No óleo, o primeiro pico de degradação é pouco intenso (≈ 130 °C)(início da oxidação), no entanto em ≈ 380 °C o pico evidencia grande quantidade de calor liberado (Figura 5.11.a). Esse comportamento é atribuído ao tamanho da cadeia do triacilglicerídeo, que por ser muito grande e ramificada necessita de elevadas temperaturas para entrar em combustão total. Além disso, esse pico é característico da etapa de propagação da reação de oxidação, que se processa rapidamente (Figura 3.8). Enquanto, as curvas dos biodieseis mostraram um comportamento oposto ao óleo, como os biodieseis possuem moléculas de cadeias menores liberam maior fluxo de calor nas primeiras etapas de degradação, ou seja, em temperaturas mais baixas (≈ 130 °C).

A oxidação de óleos e biodieseis ocorre devido a diversos fatores, dentre eles destacam-se a quantidade de ligações duplas e a existência de hidrogênios alílicos e bis-alílicos. Ésteres que possuem grandes quantidades de ácidos graxos insaturados estão bem mais susceptíveis à oxidação que os saturados. O óleo e, conseqüentemente, o biodiesel de pinhão manso, possuem grande quantidade de ácidos graxos e ésteres insaturados, respectivamente, por isso seu processo oxidativo se inicia em temperaturas relativamente baixas (≈ 130 °C) (Figura 5.11.b e c), quando comparados com ésteres de ácidos graxos saturados.

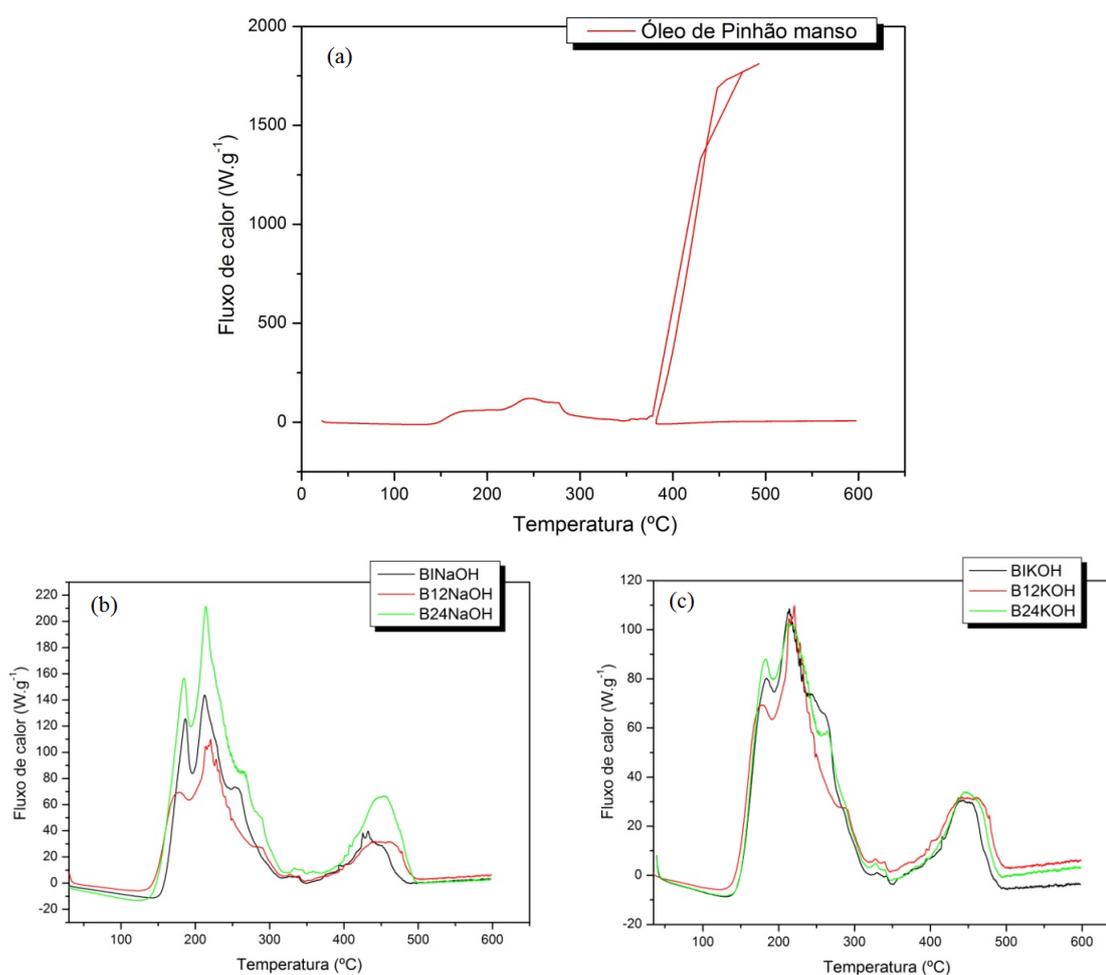


Figura 5.11: Curvas PDSC não-isotérmicas para: (a) o óleo de pinhão manso, (b) biodiesel de pinhão manso obtido com o catalisador etóxido de sódio e (c) biodiesel de pinhão manso obtido com o catalisador etóxido de potássio.

De acordo com as curvas isotérmicas de PDSC, apresentadas na Figura 5.12, e os OIT apresentados na Tabela 5.6, para os biodieseis obtidos utilizando etóxido de sódio, a estabilidade oxidativa, ou seja, o OIT, decresce na seguinte ordem: B24NaOH > B1NaOH > B12NaOH. Essa ordem decorre, provavelmente, do fato do B24NaOH apresentar em sua composição 78,34 % de ésteres insaturados e o B12NaOH e B1NaOH apresentarem 80,81 % e 78,66 % , respectivamente, de ésteres insaturados (Tabela 5.3).

Tabela 5.6: Tempo de indução oxidativo do óleo e dos biodieseis de pinhão manso, obtidos com etóxido de sódio

Amostra	Tempo de indução oxidativa (min)
Óleo	20,21
B1NaOH	12,77
B12NaOH	7,39
B24NaOH	24,71

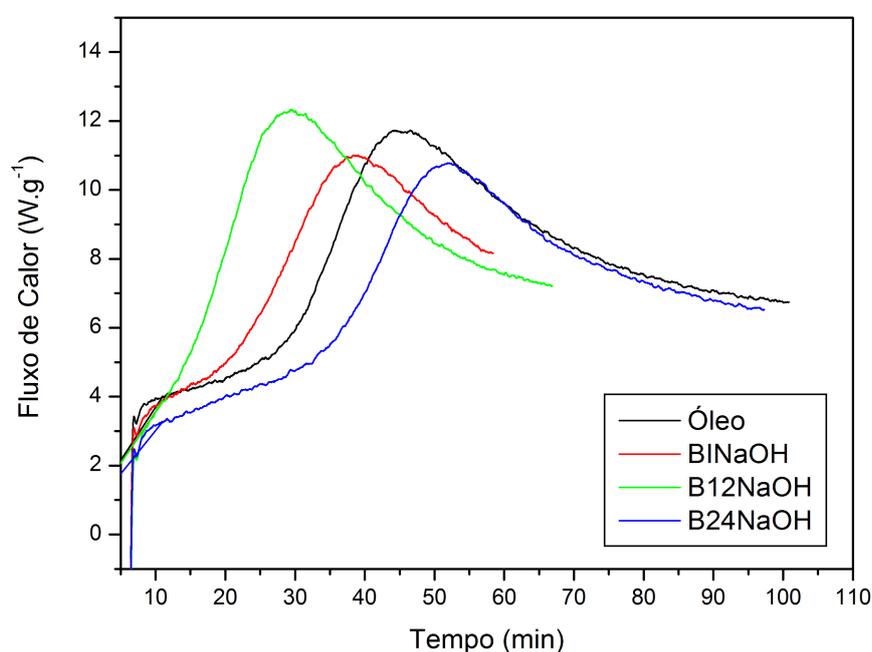


Figura 5.12: Curvas PDSC isotérmicas, com temperatura de isotérma de 110 °C, para determinação do tempo de indução oxidativa do óleo e dos biodieseis de pinhão manso, obtidos com o etóxido de sódio

A diferença nas percentagens de ácidos graxos presentes nessas amostras influencia diretamente as propriedades oxidativas. A oxidação de óleos e biodieseis ocorre em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. Uma forma simples de avaliar este parâmetro através da composição de ácidos graxos é dado pelo índice de oxidação (WAYNICK, 2005; NEFF *et al.*, 1992), calculado de acordo com a equação (5.4):

$$IO = \frac{0,02(\%oleico) + (\%linoleico) + 2(\%linolenico)}{100} \quad (5.4)$$

onde, IO é o índice de oxidação.

Aplicando a equação (5.4) às composições dos biodieseis, obtêm-se os seguintes valores de índice de oxidação: B1NaOH (IO = 0,33), B12NaOH (IO = 0,41) e B24NaOH (IO = 0,34), através dos quais pode ser confirmada a eficácia dessa equação quando comparados aos dados obtidos por PDSC. Apesar do B1NaOH apresentar menor IO que o B24NaOH, este é mais estável porque apresenta menor grau de insaturação (Tabela 5.3). Portanto, apesar de não ter sido feita a análise de PDSC dos biodieseis B1KOH, B12KOH e B24KOH a tendência de suas estabilidades oxidativas pode ser predita através da equação (5.4).

Como podemos observar na Tabela 5.7, o B12KOH apresentou maior IO, portanto, esse biodiesel quando submetido à análise por PDSC apresentaria menor OIT, ou seja, seria menos estável que os B1KOH e o B24KOH. Já se compararmos B1KOH e B24KOH, este último por apresentar menor grau de insaturação (Tabela 5.3) apresentaria maior OIT que o primeiro.

Tabela 5.7: Índice de oxidação para os biodieseis B1KOH, B12KOH e B24KOH.

Biodieseis	Índice de Oxidação
B1KOH	0,34
B12KOH	0,40
B24KOH	0,35

Como o biodiesel de pinhão manso é rico em insaturações e hidrogênios tipo bis-álílicos como os linoleatos com duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$ e um hidrogênio bis-álílico no C-11 (Figura 5.13), a velocidade de oxidação é de 41 vez mais rápida que para os oleatos. E a medida que o número de hidrogênios na posição bis-álílica aumenta a velocidade de oxidação também aumenta, como no caso dos linolenatos, com dois hidrogênios bis-álílicos em C-11 e C-14 (Figura 5.13), que possuem velocidade relativa de oxidação 98 vezes mais rápida que a dos oleatos.

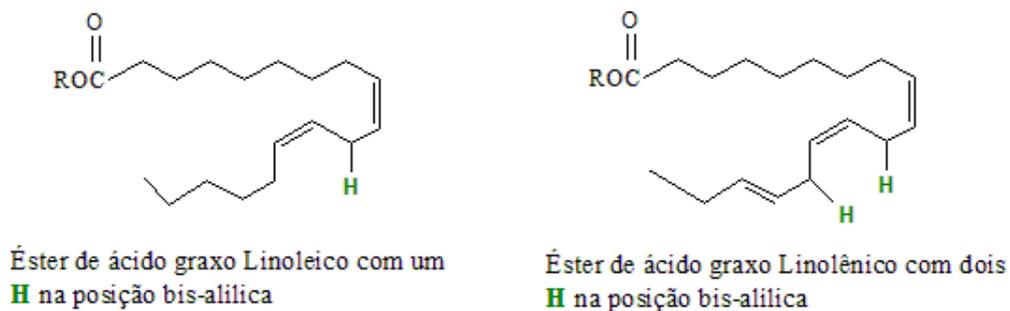


Figura 5.13: Representação das posições bis-aliílicas nas estruturas dos ésteres de ácidos graxos.

Apesar dos linolenatos estarem em pequena quantidade no biodiesel de pinhão manso, exercem forte influência no processo de oxidação, já que sua velocidade de oxidação é bem maior que a dos linoleatos e oleatos.

Conclusão

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que a semente de pinhão manso possui grande quantidade de óleo e que a extração mecânica, apesar de apresentar menor rendimento que a extração química, é mais vantajosa, pois o óleo extraído por esse método apresenta menor índice de acidez. Além disso, nota-se que o tempo de obtenção do etóxido afeta o rendimento da síntese do biodiesel de pinhão manso, e algumas de suas propriedades, como o percentual dos ésteres de ácidos graxos e, conseqüentemente, sua estabilidade oxidativa. Outra característica observada foi a diminuição da quantidade de água utilizada no processo de lavagem do biodiesel, ou seja, a medida que o tempo de preparo do etóxido aumentava, a quantidade de água utilizada diminuía.

Por fim, conclui-se que o biodiesel obtido a partir do óleo de pinhão manso possui boas propriedades de fluxo, inclusive em baixas temperaturas, sendo, portanto, viável sua utilização como fonte alternativa de energia.

Espectros de Massa Obtidos no GC-MS

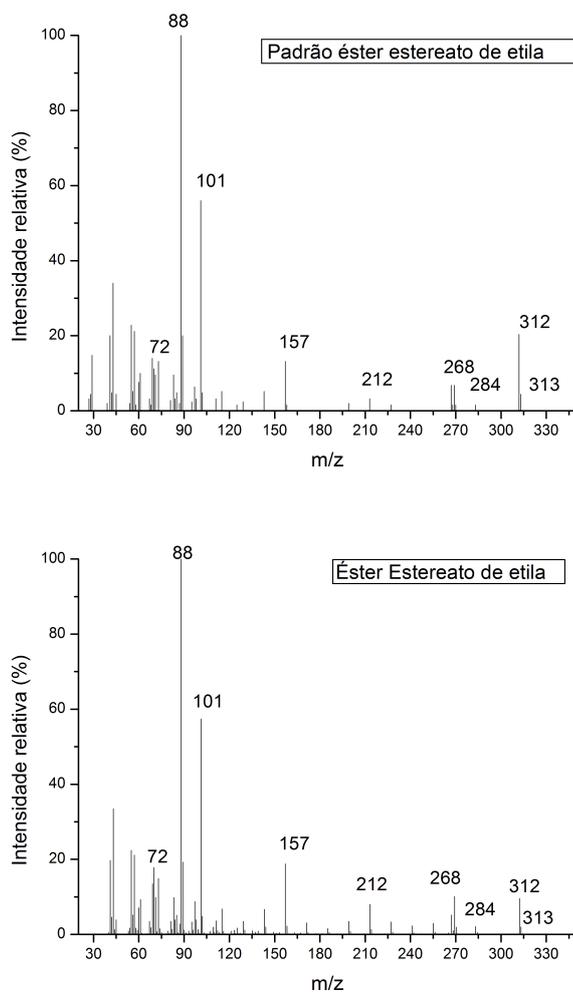


Figura A.1: Espectro de identificação do estereato de etila

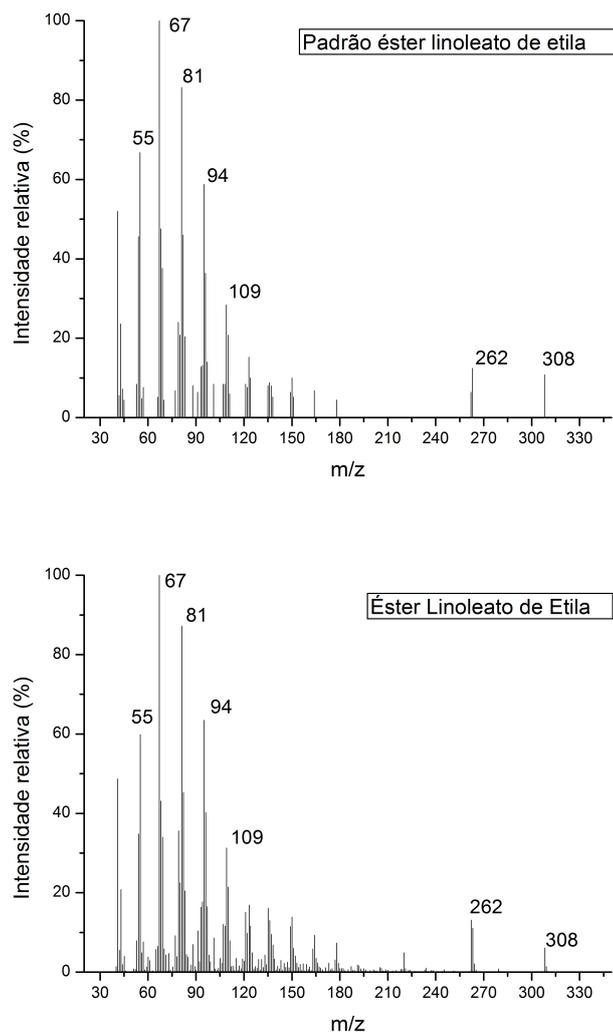


Figura A.2: Espectro de identificação do linoleato de etila

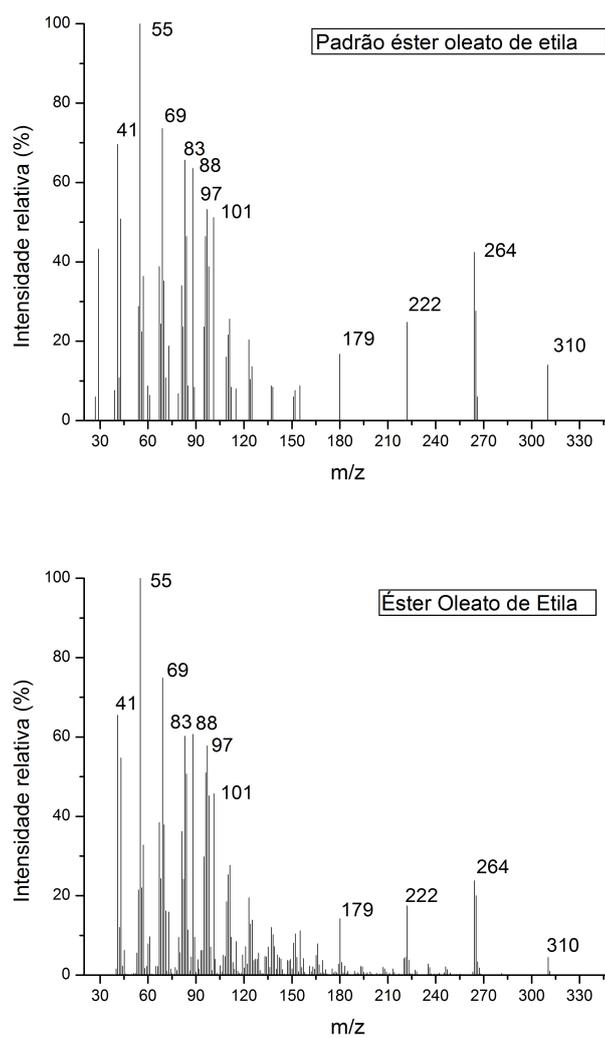


Figura A.3: Espectro de identificação do oleato de etila

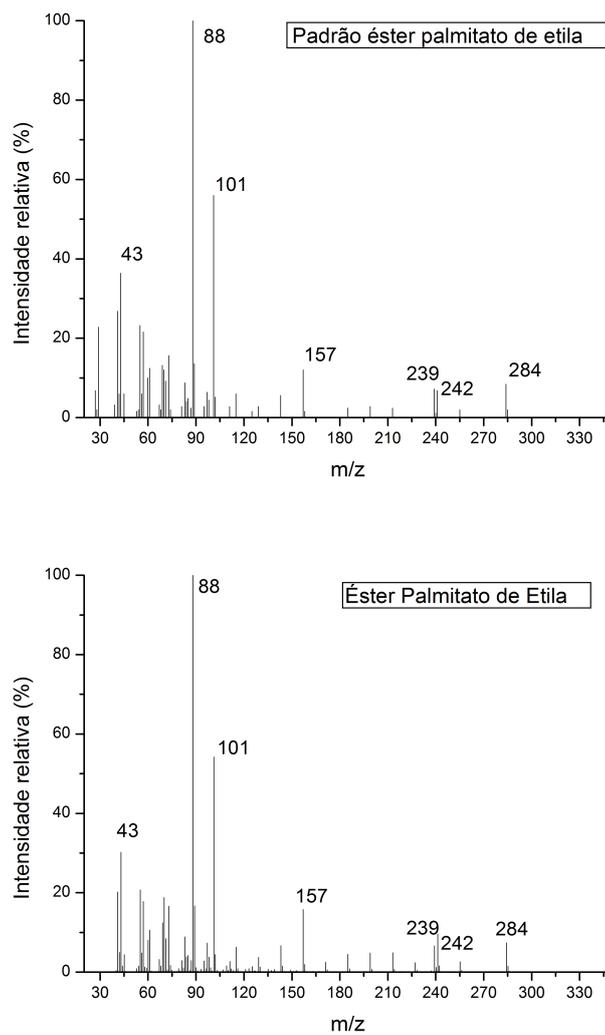


Figura A.4: Espectro de identificação do palmitato de etila

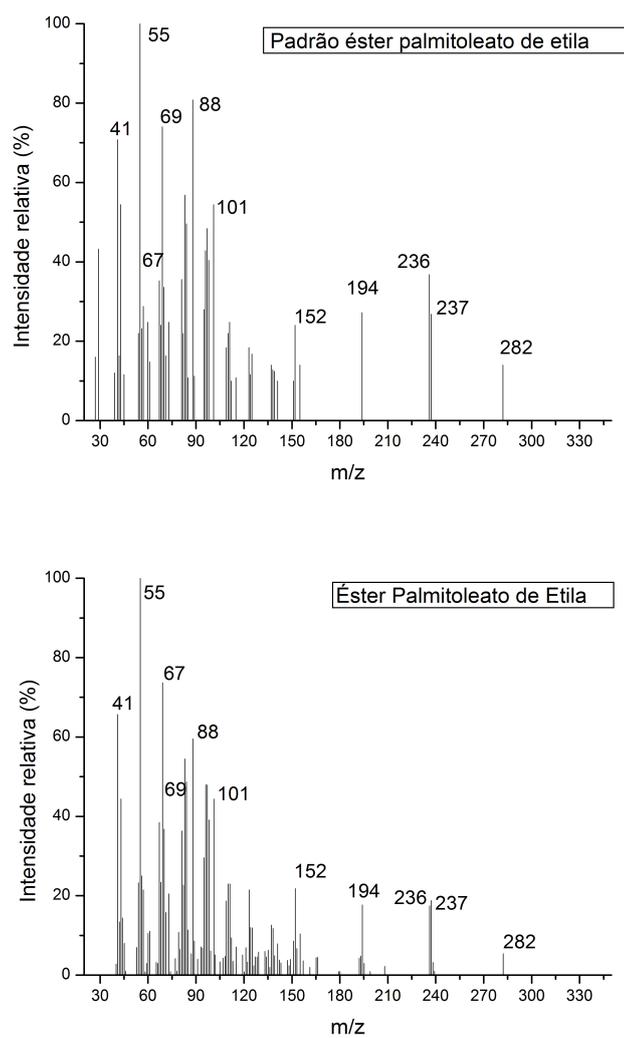


Figura A.5: Espectro de identificação do palmitoleato de etila

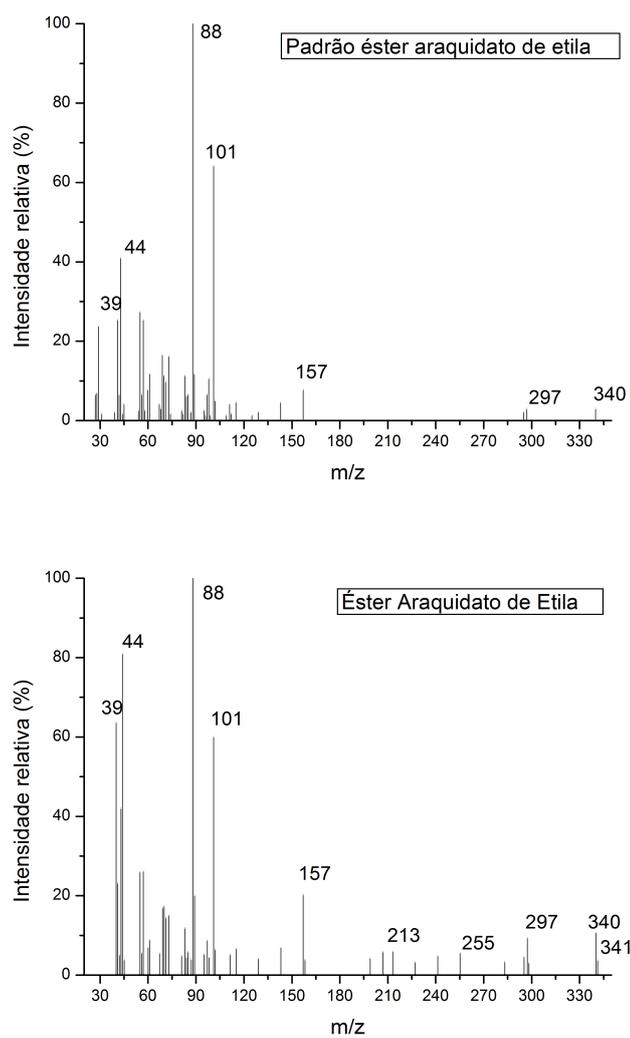


Figura A.6: Espectro de identificação do araquidato de etila

Cromatogramas das Amostras de Biodiesel

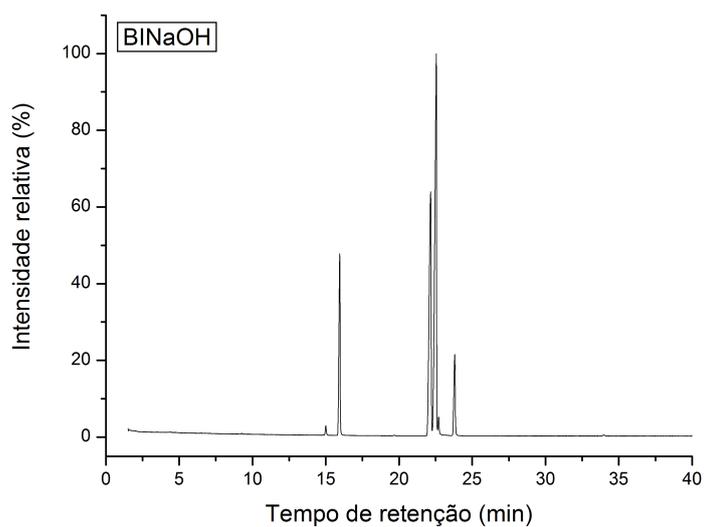


Figura B.1: Cromatograma do biodiesel BINaOH

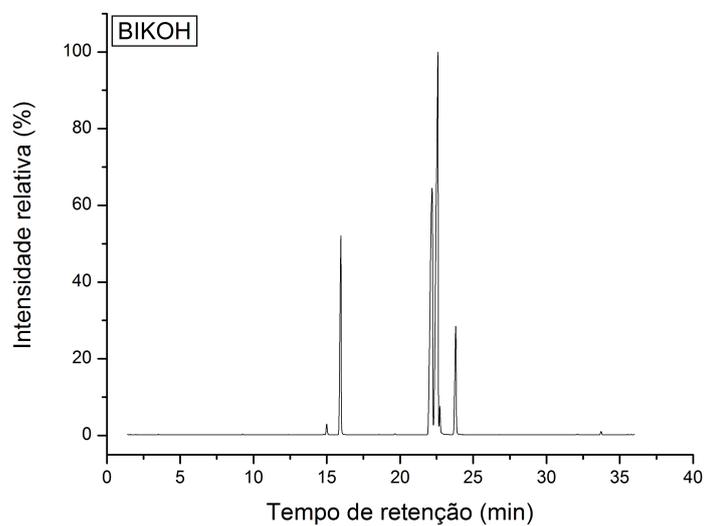


Figura B.2: Cromatograma do biodiesel BIKOH

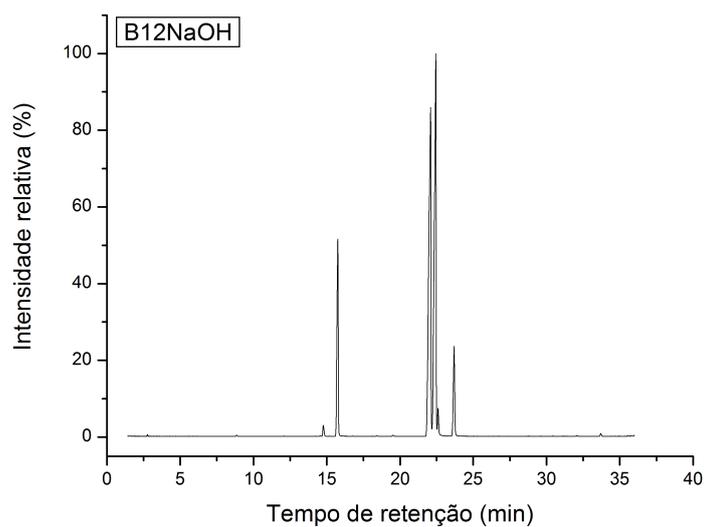


Figura B.3: Cromatograma do biodiesel B12NaOH

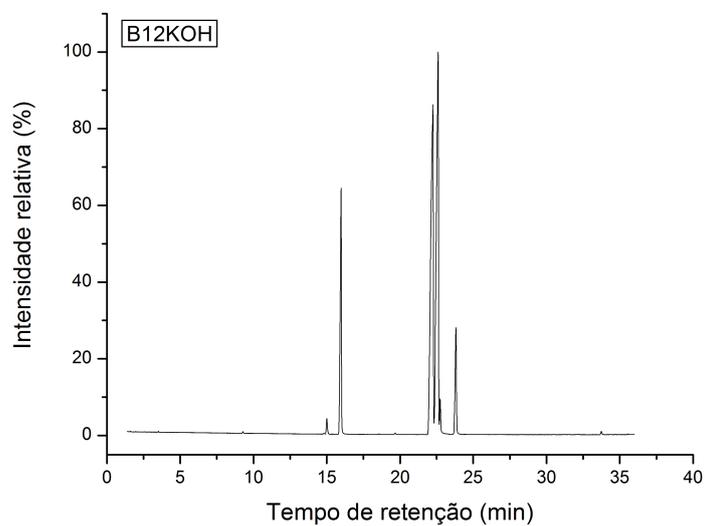


Figura B.4: Cromatograma do biodiesel B12KOH

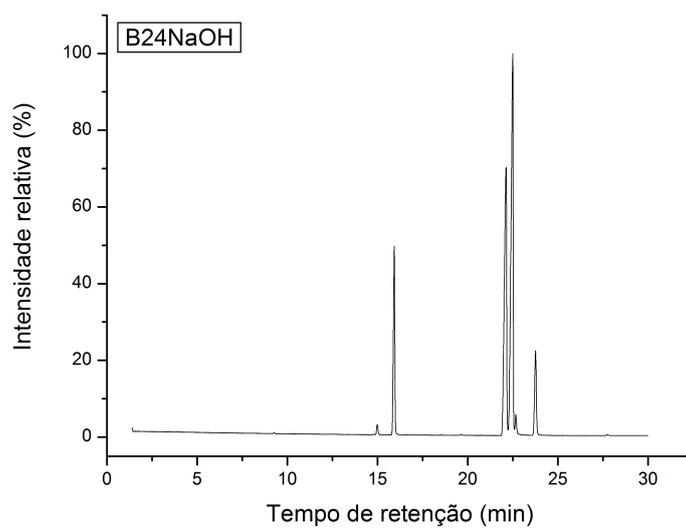


Figura B.5: Cromatograma do biodiesel B24NaOH

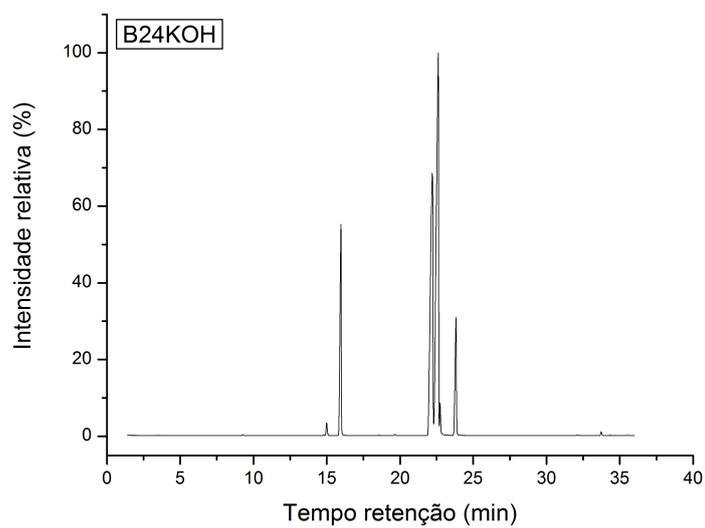


Figura B.6: Cromatograma do biodiesel B24KOH

Bibliografia

ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS, E.; SINGH, V. P.; AERTS, R.; MUYS, B., Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and bioenergy*, v. 32, p. 1063-1084, 2008.

AGARWAL, D.; AGARWAL, A.K., Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, v. 27, p. 2314-2323, 2007.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, Acessado em 2009.

ALBUQUERQUE, G. A., Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*), João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de mestrado, 2006.

BANAPURMATH, N. R.; TEWARI, P. G.; HOSMATH, R. S., Performance and emission characteristics of a DI compression ignition engine operated on Honge, Jatropha and sesame oil methyl esters. *Renewable Energy*, v. 33, p. 1982-1988, 2008.

BERCHMANS, J. H.; HIRATA, S., Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1716-1721, 2008.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D., An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel, *European Journal. Lipids Science. Technology*, v. 107, p. 153-157, 2005.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J., Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2234-2239, 2009.

CANDEIA, R. A., SILVA, M. C. D., CARVALHO FILHO, J. R., BRASILINO, M. G. A., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. *Fuel (Guildford)*, v. 88, p. 738-743, 2009.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES Jr., V. J. and SOUZA, A. G., Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 2185-2188, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G., Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 964-975, 2007.

CHHETRY, A. B.; WATTS, K. C and ISLAM, M. R., Waste Cooking as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. *Energies*, v. 1, p. 3-18, 2008.

CHRISTIE, W. W., Gas Chromatography and Lipids: A Practical Guide. Ayr, The Oily Press, v. 69, p. 11-27, 1989.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P., Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesteri-

ificação de Óleo de Soja usado em Frituras. *Química Nova*, v. 23(4), p. 531-537, 2000.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. and ALMEIDA, M. F., Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3889-3893, 2008.

DUNN, R. O., Analysis of Oxidative Stability of Metyl Soyate by Pressurized Differential Scanning Calorimetry. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 43(5), p. 1203-1208, 2000.

DUNN, R.O., Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). *American Society of Agricultural and Biological Engeneers*, v. 49(5), p. 1633-1641, 2006.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A., Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70(1), p. 1-15, 1999.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO, A., Biodiesel de soja- Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quimica Nova*, v. 28(1), p. 19-23, 2005a.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO A., Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Sci. Agric.* (Piracicaba, Braz.), v. 62(3), p. 291-295, 2005b.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W. L., Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel-biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography. *Energy*, v. 33, p. 1801-1806, 2008.

FREITAS, S. M. de. Biodiesel à base de óleo de soja é a melhor alternativa

para o Brasil? *Informações Econômicas*, SP, 34(1), p. 86-89, 2004.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92(5), p. 405-416, 2001.

GOODRUM, J.W., GELLER, D.P., ADAMS, T.T., Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 24, p. 249-256, 2003.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M., Metodologia Analítica para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Biodiesel:Diesel Utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho. *Química Nova*, v. 31(2), p. 421-426, 2008.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. G., Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chem. Eng. J.* v. 140, p. 77, 2008.

KAPILAN, N.; ASHOUK BABU, T. P and REDDY, R. P., Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability. *International Journal of ChemTech Research*, v. 1(2), p. 278-282, 2009.

KEMP. projeto prevê estímulo à produção e uso do biodiesel em MS. <http://www.al.ms.gov.br/Default.aspx?Tabid=196&ItemID=18188> , acessado em maio de 2009

KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P., Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São

Paulo: *Edgard Blücher*, 2006.

KNOTHE, G., Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 77, p. 489-493, 2000.

KNOTHE, G., Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by Near-Infrared Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 76(7), p. 795-800, 1999.

KNOTHE, G., Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88. p. 669-677, 2007.

KODALI, R. D., Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, p. 7649-7653, 2005.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R., An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. *Fuel*, v. 85, p. 107-113, 2006.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B., Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, v. 80, p. 53-62, 2001.

LEI nº. 11.097, de janeiro de 2003. Dispõe sobre criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel e sobre a adição de biodiesel ao óleo diesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em 09 de agosto de 2006.

MACHADO, J. C. V., Reologia e Escoamento de Fluidos "Ênfase na Indus-

tria de Petróleo”, Rio de Janeiro : *Interciência*, 2002.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D., Estudo do processo de refino do óleo de pescado. *Instituto Adolfo Lutz*, v. 60(1), 2001.

NEFF, W. E., SELKE, E., MOUNTS, T. L., RINSCH, E. N., ZEITOUN, M. A. M.. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 69(2), p. 111-118, 1992.

NOTÍCIAS SOBRE BIODIESEL. Disponível no site <http://www.biodieselbr.com/blog/>, acessado em maio de 2009.

O BIODIESEL E A INCLUSÃO SOCIAL. Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acessado em abril de 2009.

OPENSHAW, K., A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass Bioenergy*, v. 19, p. 1-15, 2000.

PARENTE, E. J. S., Biodiesel - Uma Aventura Tecnológica, Fortaleza, *Unigráfica*, 2003.

PENHA, M. N. C.; SILVA, M. D. P.; MENDONÇA, K. K. M.; BRANDÃO, K. S. R.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C., Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão. *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2007.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M., Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel* (2008), doi:10.1016/j.fuel.2008.07.008

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G., Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*, v. 82, p. 201-206, 2006.

PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas*) - Uma planta do futuro. Disponível em <http://www.pinhaomanso.com.br>, acesso em maio de 2009a.

PINHÃO MANSO. Pesquisa da embrapa avalia planta para produção de biodiesel no semi-árido. Disponível em <http://www.jornalexpress.com.br/noticias>, acesso em maio de 2009b.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES E. A.; LOPES, W. A.; PERREIRA, P. A. P. and ANDRADE, J. B., Biodiesel: An Overview. *Journal Brazilian Chemists Society*, v. 16(6B), p. 1313-1330, 2005.

POUSA, G. A. P. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z., History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, 2007.

QUINTILIANO, A. A.; DEPERON Jr, M. A.; AVELAR, R. C.; ARAÚJO, J. C.; JUNCO, B. B.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P.; TREVISON, J. E., Extração de óleo de pinhão manso em lotes de baixa qualidade física. *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2007.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M., Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o

Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, edição nº 31, p. 28-37, 2003.

REZENDE, D. R.; SOUZA, L. F.; NUNES, D. E. B. M. R.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R., Caracterização de ácidos graxos e triacilglicerídeos de óleos vegetais com potencial econômico de produção de biodiesel na Região Centro-Oeste. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, v. 1, 2006.

RODRIGUES FILHO, M. G. Cardanol e Eugenol Modificados - Uso como Antioxidante no Processo Oxidativo do Biodiesel de Algodão. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, *Exame de Qualificação*, 2009a.

RODRIGUES FILHO, M. G.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M.C.D.; SINFRÔNIO, F. S. M. and VASCONCELOS, A. F. F., Antioxidative Properties of Hydrogenated Cardanol for Cotton Biodiesel by PDSC and UV/VIS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, doi: 10.1007/s10973-008-9600-3, 2009b.

RODRIGUES, J. A. E.; CARDOSO, F. P., Correlating Chemical Structure and Physical Properties of vegetables oil Esters. *Journal American Oil Chemists Society*, v. 83, p. 353-357, 2006.

SANTOS, N. A., Propriedades Termo-Oxidativas e do Fluxo de Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*). Dissertação de mestrado, 2008.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHTRA, R. K., Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel*, v. 86, p. 1365-1371, 2007.

SATURNINO, H. M., Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). IN: Produção de Oleaginosas para Biodiesel. *Informe Agropecuário*. Belo Horizonte, v.26(229), p. 44-78, 2005.

SILVA, C. L. M., Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7^a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.

SIRISOMBOONA, P.; KITCHAIYAB, P.; PHOLPHOA, T.; MAHUTTANYAVANITCHA, W., Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas* L. fruits, nuts and kernels. *Biosystems Engineering*, v. 97, p. 201-207, 2007.

SHU, Q.; YANG, B.; YANG, J.; QING, S., Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method. *Fuel*, v. 86, p. 1849-1854, 2007.

SOUZA, A.G.; DANTAS H.J.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES, V. J. Jr.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEXEIRA, L. S. G e NOVÁK, CS., Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *J. Them. Anal. Calorim.*,v. 90(3), p. 945, 2007.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C., Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, v. 87, p. 2286-2295, 2008.

VASCONCELOS, A. F. F.; DANTAS, M. B.; LIMA, A. E. A.; SILVA, F. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUSA, A. G., Compatibilidade de Misturas de Biodiesel de Diferentes Oleaginosas. *Revista Biodiesel*, nº 11, p. 186-191, 2006.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R., Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal Brazilian Chemists Society*, v.9(1), p. 199-210, 1998.

WAYNICK, J.A., Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, 2005. disponível em <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/39096.pdf>

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P., Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, v. 63, p. 1021-1025, 2004.

ZHOU, H.; LU, H. and LIANG, B., Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. *Journal of Chemical Engineering Data*, v 51, p. 1130-1135, 2006.